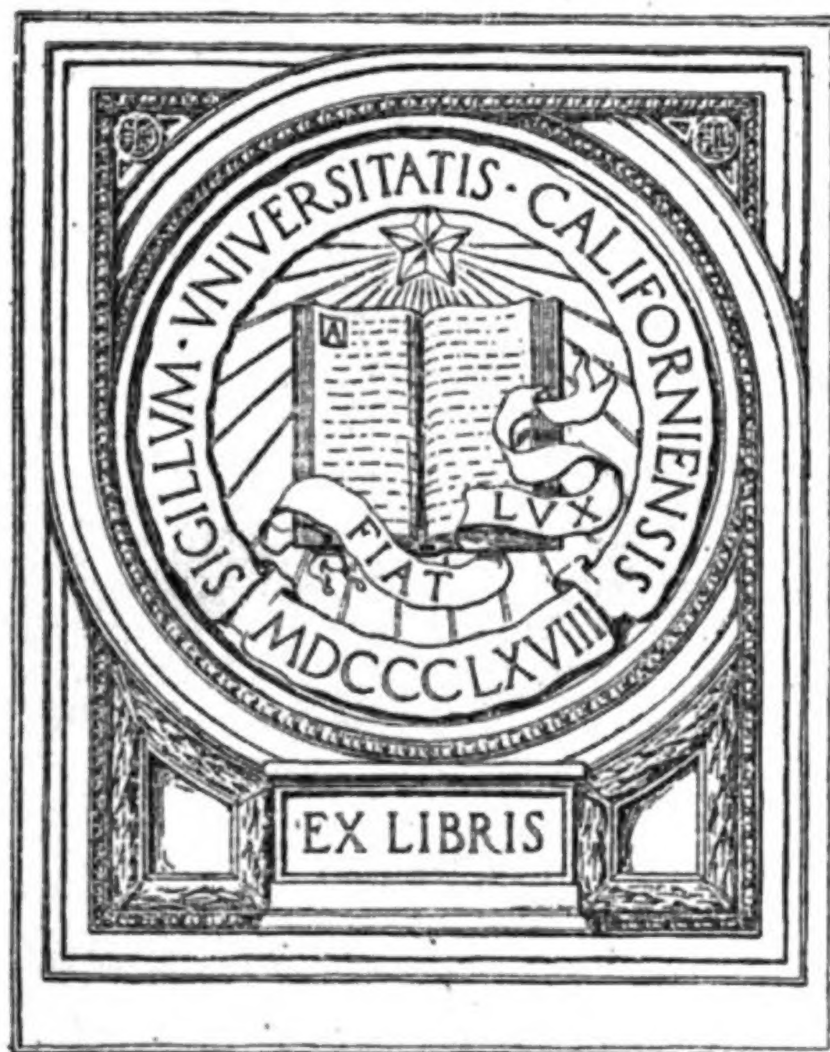
# BD. DIE LEHRE VON DEN QUANTITATIVEN CHEMISCH-ANALYTISCHEN...

Heinrich Rose


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS

Eugen W. Hilgard
185

AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

# ANALYTISCHEN CHEMIE.

---

# AUSFÜHRLICHES HANDBUCH

DER

# ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

HEINRICH ROSE.

---

ZWEITER BAND.

DIE LEHRE VON DEN QUANTITATIVEN CHEMISCH-ANALYTISCHEN UNTERSUCHUNGEN.

---

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

---

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1851.

# Inhalt.

Der zweite Band dieses Werkes enthält eine Beschreibung der Methoden, nach welchen die Bestandtheile in zusammengesetzten Substanzen von einander getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden können, wenn die qualitative Zusammensetzung schon gefunden ist.

Die Beschreibung der Methoden, nach welchen die quantitative Bestimmung der Substanzen geschieht, ist so geordnet, dass die Körper, die man Basen nennt, den Anfang machen, und dass dann diejenigen folgen, welche in ihren Verbindungen saure Eigenschaften zeigen. Bei dem Kalium ist bloſs die quantitative Bestimmung des Kali's beschrieben worden; bei dem darauf folgenden Natrium nicht nur die des Natrons, sondern es sind hierbei auch die Methoden aufgeführt, nach welchen dasselbe vom Kali quantitativ getrennt wird. So findet man in der ganzen Reihe der einfachen Körper zuerst die Art und Weise angegeben, wie die quantitative Bestimmung derselben geschieht, und dann folgen hinter einander die Methoden, nach welchen sie in ihren Verbindungen von allen vorhergehenden getrennt werden. Bei dieser Anordnung wird man ohne Schwierigkeit sogleich alle Methoden auffinden können, die man bei einer vorkommenden quantitativen Analyse nachzuschlagen wünscht. Das Auffinden wird noch mehr durch das Register erleichtert, welches diesem Bande zugefügt worden ist.

---

# I. Kalium.

**Bestimmung des Kaliums und des Kali's.** — Man bestimmt die Quantität des Kaliums oder des Kali's in einer zu untersuchenden Substanz, wenn es von keiner andern Base getrennt werden soll, in den meisten Fällen als schwefelsaures Kali oder auch als Chlorkalium, und berechnet aus dem Gewichte dieser Salze die Menge des Kaliums oder des Kali's. Nur in seltenen Fällen pflegt man das Kali als kohlensaures Kali bei quantitativen Untersuchungen abzuscheiden.

**Bestimmung des Kali's als schwefelsaures Kali.** — Ist das Kali als schwefelsaures Kali in einer Auflösung enthalten, so dampft man diese bei gelinder Hitze bis zur Trockniss ab; der erhaltene Rückstand wird darauf geglüht und gewogen. Das Abdampfen geschieht am besten in einer Platinschale; nur in Ermangelung derselben, oder auch, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure zusammen enthalten sind, bedient man sich dazu einer Porcellanschale. Die trockne Masse wird aus der Abdampfschale so gut wie möglich, mit Hülfe eines Platinspatels, in eine kleine tarirte Platinschale, oder Platintiegel gebracht. Damit nichts im Gefäfse zurückbleiben kann, spült man es noch mit Wasser aus, und giefst dieses ebenfalls in die kleine Platinschale oder in den Platintiegel; dieser darf aber mit der Salzauflösung nur bis zur Hälfte, oder etwas mehr angefüllt sein. Darauf dampft man das Ganze vorsichtig ab und glüht den Rückstand.

Das schwefelsaure Kali muss indessen vor dem Glühen ziemlich lange in einer Hitze, welche den Kochpunkt des Wassers nur etwas übersteigt, erhalten werden. Es ist nämlich ein wasserfreies Salz und als solches decrepitirt es oft stark beim Glühen, wodurch ein bedeutender Verlust entstehen kann, der auf die angeführte Weise vermieden wird. War in der Auflösung ein Ueberschuss von Schwefelsäure, so erhält man nach dem Abdampfen zweifach-schwefelsaures Kali, das beim Glühen im Platintiegel zwar nicht decrepitirt, aber den Ueberschuss der Schwefelsäure sehr schwierig vollständig verliert. Um es leicht und vollständig in neutrales schwefelsaures Kali zu verwandeln,

muss man es, nach Berzelius' Vorschrift, gelinde glühen, darauf in den kalt gewordenen Platintiegel ein kleines Stückchen trocknes kohlensaures Ammoniak auf einem kleinen Platinblech so hineinlegen, dass der Deckel des Tiegels dasselbe lose bedeckt, und dann nach und nach eine starke Glühhitze anwenden. Der Ueberschuss der Schwefelsäure im zweifach-schwefelsauren Kali entweicht leicht in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und es bleibt endlich neutrales schwefelsaures Kali zurück; die Masse, die früher leicht schmolz, ist nun schwer schmelzbar. Man muss diese Operation indessen so oft wiederholen, bis das Gewicht des Tiegels nicht mehr abnimmt, und wenigstens nach zwei Glühungen und Wägungen dasselbe geblieben ist. Bisweilen muss man vielleicht sechsmal von neuem kleine Mengen von kohlensaurem Ammoniak anwenden, um dieses Resultat zu erhalten. Aber erst dann kann man sicher sein, dass der Ueberschuss von Schwefelsäure verjagt worden ist. — Man kann auch in den Platintiegel unmittelbar auf das saure schwefelsaure Kali ein Stückchen kohlensaures Ammoniak legen, dann erst gelinde erhitzen und darauf glühen, was so oft wiederholt wird, bis das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr verändert. In allen diesen Fällen muss aber der Platintiegel mit einem convexen Platindeckel versehen sein; die Salzmasse pflegt nämlich während des Glühens etwas zu spritzen, und man würde einen nicht unbedeutenden Verlust erleiden, wenn man den Deckel auf den Platintiegel auf die gewöhnliche Weise aufsetzte. Man kann ihn lose umgekehrt auf den Tiegel legen, wodurch das, was durch Spritzen emporgeschleudert wird, auf der convexen Seite desselben sich ansetzt.

Ist in der Flüssigkeit, in welcher das Kali als schwefelsaures Kali bestimmt werden soll, ein sehr bedeutender Ueberschuss von Schwefelsäure enthalten, weit mehr als nöthig ist, um zweifach-schwefelsaures Kali zu bilden, so würde, wenn man den grofsen Ueberschuss der Säure in einem kleinen Platintiegel vom Salze durch Erhitzen verjagen wollte, dies mit einem sehr grofsen Verlust verknüpft sein; überdies auch sehr viel Zeit erfordern. In diesem Falle thut man am besten, die Flüssigkeit in einer Platinschale abzudampfen, und durch allmälig verstärktes Erhitzen den Ueberschuss der Schwefelsäure zu verjagen, so dass endlich nur zweifach-schwefelsaures Kali zurückbleibt. Die Platinschale darf zwar nur so grofs sein, dass die Operation noch auf einer Spirituslampe geschehen kann;

je gröfser sie aber ist, desto mehr kann das Verjagen der Schwefelsäure ohne Verlust geschehen. Man bringt das trockne Salz in den kleinen tarirten Platintiegel, und spült die Platinschale sorgfältig mit Wasser aus. Ist neben der Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Flüssigkeit, so muss das Abdampfen freilich in einer Porcellanschale geschehen. In dieser ist es aber unangenehm, den Ueberschuss der Schwefelsäure zu verjagen. Es ist daher besser, die Porcellanschale nur so lange zu erhitzen, bis mit dem überschüssigen Wasser die Chlorwasserstoff- und die Salpetersäure sich verflüchtigt haben, darauf den Inhalt in eine Platinschale zu spülen, um in dieser den Ueberschuss der Schwefelsäure wegzutreiben.

Das auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Kali hinterlässt bisweilen beim Auflösen etwas Platin. Die Menge desselben ist oft sehr unbedeutend, muss aber doch bestimmt werden. Man filtrirt die Auflösung, süfst das Platin aus, und bestimmt nach dem Glühen das Gewicht desselben, zieht es vom Gewicht des erhaltenen Kalisalzes ab, und überzeugt sich, ob die Tara des kleinen Platintiegels, in welchem die Wägung des schwefelsauren Kali's geschah, unverändert geblieben ist.

Bestimmung des Kaliums als Chlorkalium. — Ist in der Flüssigkeit das Kalium als Chlorkalium enthalten, so dampft man dieselbe ebenfalls zur Trockniss ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum anfangenden Glühen in einem kleinen tarirten Platintiegel. Da das Chlorkalium als wasserfreies Salz beim anfangenden Glühen decrepitirt, so muss es, wie das schwefelsaure Kali vor dem Glühen längere Zeit erhitzt werden. — Es ist ferner nothwendig, das Salz nicht zu stark und zu lange zu glühen, so wie auch beim Glühen den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden, da durch zu starkes Glühen, besonders bei starkem Luftzutritt sich eine nicht unbedeutende Menge von Chlorkalium verflüchtigen kann. Es ist daher anzurathen, das Glühen des Salzes im ganz bedeckten Platintiegel vorzunehmen.

Bestimmung des Kali's als kohlensaures Kali. — Ist in der Flüssigkeit blofs kohlensaures Kali enthalten, so kann man dieselbe ebenfalls abdampfen, und das kohlensaure Kali im Platintiegel glühen. Da aber das kohlensaure Kali sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so lässt es sich nach dem Glühen schwer mit gehöriger Sicherheit wägen. Es ist daher besser, zu der Flüssigkeit vor dem Abdampfen Chlorwasserstoffsäure zu setzen, und dann aus dem erhaltenen Chlorkalium die

Menge des kohlensauren Kali's zu berechnen. Man kann auch erst das zur Trockniss abgedampfte und geglühte kohlensaure Kali wägen, dann dasselbe im Platintiegel mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, und darauf das Ganze sehr langsam bis zur Trockniss abdampfen und glühen, um aus dem erhaltenen Chlorkalium die Menge des kohlensauren Kali's zu berichtigen. Diese Methode erfordert aber sehr viel Behutsamkeit; es muss die Chlorwasserstoffsäure zu dem kohlensauren Kali in den kleinsten Mengen gesetzt werden, damit bei dem Entweichen der Kohlensäure nicht durch starkes Spritzen ein bedeutender Verlust verursacht wird. Während des Hinzusetzens der Säure muss der Tiegel mit einem Uhrglase oder mit einer anderen convexen Glasplatte oder einem convexen Platindeckel bedeckt sein und in eine Platin- oder Porcellanschale gesetzt werden, damit durch's Spritzen nichts verloren geht. Nach der Sättigung spült man die Glasplatte oder den Deckel, so wie auch die Schale ab, und dampft die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trockniss ein.

Man bestimmt sehr häufig, besonders bei technischen Untersuchungen, den Kaligehalt in einem kohlensauren Kali entweder durch den Gewichtsverlust, den dasselbe durch Behandlung mit einer gewogenen Menge einer Säure erleidet, oder durch die Menge der letztern, welche erfordert wird, um das kohlensaure Kali zu sättigen. Erstere Methode, welche man auch bei genauen Untersuchungen anwenden kann, wird weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure ausführlich beschrieben werden.

Bestimmung des Kali's als salpetersaures Kali. — Ist das Kali in der Flüssigkeit an Salpetersäure gebunden, so dampft man die Auflösung ebenfalls bis zur Trockniss ab, und setzt die trockne Masse einer mäfsigen Hitze, welche die des kochenden Wassers nicht sehr übersteigen darf, so lange aus, bis man das Gewicht derselben dadurch nicht mehr verändert findet. Man muss das salpetersaure Kali nicht bis zum Schmelzen erhitzen, weil es durch zu langes Schmelzen zum Theil zersetzt werden kann. Enthält das salpetersaure Kali Spuren von organischen Substanzen, so erfolgt dadurch die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure mit Detonationen, wodurch leicht etwas von der Masse verloren gehen kann. — Sicherer ist es immer, das salpetersaure Kali durch Behandlung mit Schwefelsäure in schwefelsaures Kali zu verwandeln.

Bestimmung der Kalisalze bei Gegenwart von

ammoniakalischen Salzen. — Sind in den Flüssigkeiten, in welchen das Kali als schwefelsaures Salz oder auch als Chlorkalium enthalten ist, ammoniakalische Salze vorhanden, so werden diese verjagt, wenn die Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, und der trockne Rückstand geglüht wird. Beim Verjagen der ammoniakalischen Salze, sowohl vom Chlorkalium als auch besonders von dem schwefelsauren Kali müssen viele Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, deren Nichtbeachtung einen Anfänger in Verlegenheit setzen, und sonst auch einen grofsen Verlust verursachen kann.

Wenn die Auflösung des Chlorkaliums viel Chlorammonium enthält, so verdampft man die Auflösung in einer Porcellan-, oder besser in einer Platinschale bis zur Trockniss. Von der trocknen Masse wird so viel in einen tarirten kleinen Platintiegel gebracht, dass derselbe bis zu drei Vierteln seines Inhalts gefüllt ist; beträgt die trockne Masse mehr, so darf die ganze Menge derselben nicht mit einem Male in den Platintiegel kommen. Diesen erhitzt man, besonders wenn das Salz noch nicht vollkommen trocken gewesen ist, zuerst gelinde und dann stärker bis zum Glühen so lange, bis alles Chlorammonium sich verflüchtigt hat. Während des Glühens wird der Deckel auf den Tiegel gelegt, so dass er denselben nur bis ungefähr drei Viertel seiner Oberfläche bedeckt. Das Verjagen des Chlorammoniums geschieht ohne Gefahr für die quantitative Bestimmung des Chlorkaliums. Denn jenes Salz schmilzt nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze, sondern geht unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand über. So lange Chlorammoniumdämpfe entweichen, kann nichts vom Chlorkalium sich verflüchtigen. Nach dem Erkalten des Tiegels bringt man den Rest der trocknen Masse in denselben, und glüht von Neuem. Dann spült man die Schale mit möglichst wenigem Wasser aus, und verdampft dieses Ausspülungswasser in dem Platintiegel bis zur Trockniss, glüht den trocknen Rückstand vorsichtig und bestimmt die Menge des zurückbleibenden Chlorkaliums.

Nie muss man, selbst wenn auch nur wenig Chlorammonium, mit Chlorkalium gemengt, im trocknen Rückstand vorhanden ist, denselben in den Platintiegel bringen, und sodann das Ausspülungswasser der Schale hinzufügen. Immer muss, ehe letzteres geschieht, aus dem trocknen Rückstand das Chlorammonium durchs Glühen verjagt worden sein. Denn versucht man, das Ausspülungswasser in dem kleinen Tiegel abzudampfen, wenn

noch Chlorammonium in demselben enthalten ist, so gelingt dies nie ohne Verlust, indem durch Effloresciren das Salz über den Rand des Tiegels während des Abdampfens steigt. Schon wenn man eine sehr grofse Menge von Chlorkalium allein mit dem Spülwasser im kleinen Tiegel abdampft, so kann dabei durch die erwähnte Ursache bei Mangel an Vorsicht ein Verlust entstehen, der jedoch, wenn viel Chlorammonium vorhanden ist, nicht ganz vermieden werden kann. Wenn man indessen so verfährt, wie so eben angeführt worden ist, so hat man beim Verjagen des Chlorammoniums durchs Glühen keinen Verlust, da dieses Salz vor seiner Verflüchtigung nicht schmilzt. Das erhaltene Chlorkalium sieht nach dem Verjagen des Salmiaks häufig schwarz aus, weil das Chlorammonium fast immer bei seiner Verflüchtigung etwas Kohle hinterlässt; es wird aber durch vorsichtiges Schmelzen farblos.

Es kann bisweilen vorkommen, dass in einer Auflösung Chlorkalium nebst oxalsaurem Ammoniak enthalten ist, und dass, wenn dieselbe zur Trockniss abgedampft worden, letzteres Salz verjagt werden soll. Hierbei wird aber ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlors vom Chlorkalium als Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben, wie v. Kobell zuerst bemerkt hat, und der geglühte Rückstand besteht aus Chlorkalium, welcher mit mehr oder weniger kohlensaurem Kali gemengt ist. — In diesem Falle muss man vorsichtig das kohlensaure Kali durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium verwandeln.

Wenn neben Chlorkalium freie Oxalsäure vorhanden ist, und man sucht letztere durchs Erhitzen zu verjagen, so ist die Menge des sich bildenden kohlensauren Kali's noch beträchtlicher.

Ist aber in der Auflösung oder in der bis zur Trockniss abgedampften Masse, wie dies am häufigsten der Fall ist, neben Chlorkalium und oxalsaurem Ammoniak noch Chlorammonium enthalten, so bildet sich beim Glühen kein kohlensaures Kali, da dasselbe durchs Chlorammonium in Chlorkalium verwandelt wird.

Beim Verjagen des schwefelsauren Ammoniaks vom schwefelsauren Kali muss noch mehr Vorsicht angewandt werden. Man dampft die Auflösung ebenfalls in einer Platinschale bis zur Trockniss ab, bringt aber dieselbe sodann vorsichtig nach und nach bis zum anfangenden Glühen, um das schwefelsaure Ammoniak in der Platinschale zu verjagen. Dies ist mit Unannehmlichkeiten verknüpft, denn das ammoniakalische Salz schmilzt beim Erhitzen, geräth ins Kochen, spritzt oft ziemlich

stark und kann leicht einen Verlust an schwefelsaurem Kali verursachen, wenn das Erhitzen in einem kleinen Platintiegel geschieht. Man erhitzt die Platinschale so lange, bis das ammoniakalische Salz sich vollständig verflüchtigt hat. Den Rückstand bringt man in den kleinen Platintiegel, spült die Schale mit Wasser aus, verdampft das Spülwasser zur Trockniss und behandelt die trockne Masse mit kohlensaurem Ammoniak, um sie in neutrales schwefelsaures Kali zu verwandeln. Denn wenn auch in der Flüssigkeit neben neutralem schwefelsaurem Ammoniak neutrales schwefelsaures Kali aufgelöst war, so enthält doch der bis zur Trockniss abgedampfte und geglühte Rückstand saures schwefelsaures Kali. — Beim Auflösen des geglühten neutralen schwefelsauren Kali's bleibt in diesem Falle häufig eine kleine Menge von Platin ungelöst zurück, das man abfiltriren und seiner Menge nach bestimmen muss, um das Gewicht desselben von dem des neutralen Salzes abzuziehen.

Enthält die zur Trockniss abgedampfte Masse aufser dem schwefelsauren Kali und schwefelsauren Ammoniak noch Chlorammonium, so wird beim Erhitzen zuerst letzteres Salz verjagt. Dies geschieht ohne Gefahr, da dieses Salz nicht schmilzt.

Enthält eine Auflösung neben dem salpetersauren Kali auch salpetersaures Ammoniak, so muss die zur Trockniss abgedampfte Masse in einer Porcellanschale erhitzt werden. Das salpetersaure Ammoniak zersetzt sich in Stickstoffoxydulgas und Wasser, aber beim Zutritt der Luft entweicht auch viel Ammoniaksalz als dicker Rauch, und bei stärkerer Hitze kann eine Zersetzung mit Entflammung stattfinden. Es ist schwer zu sehen, wann man mit dem Erhitzen aufhören soll, um das salpetersaure Kali rein von Ammoniaksalz zu erhalten. In einem Platingefäfse darf die Erhitzung nicht stattfinden, weil dieses angegriffen wird. Es ist daher weit besser, das Salz durch Schwefelsäure in schwefelsaures Kali zu verwandeln, und dasselbe auf die Weise zu bestimmen, die oben beschrieben worden ist.

Ist aber salpetersaures Ammoniak neben Chlorammonium mit dem Kalisalze in einem bis zur Trockniss abgedampften Rückstande enthalten, so dürfen die ammoniakalischen Salze nicht durchs Glühen verjagt werden. Bei einem gewissen Verhältniss der Salze zersetzen sich beide gegenseitig bei erhöhter Temperatur mit Explosion, und geschah das Erhitzen in einer Platinschale, so wird diese dabei angegriffen. — Man muss in diesem Falle den trocknen Rückstand in einer Porcellanschale

mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure versetzen und erhitzen, um die Salze zu zersetzen; das schwefelsaure Ammoniak und die freie Schwefelsäure werden aus dem schwefelsauren Kali durchs Erhitzen mit den Vorsichtsmaafsregeln entfernt, die oben angegeben worden sind.

Sind jene ammoniakalischen Salze in einer Auflösung neben einem Kalisalze enthalten, so kann man gleich zu derselben Schwefelsäure setzen und sie in einer Porcellanschale abdampfen.

Besteht ein zur Trockniss abgedampfter Rückstand aufser schwefelsaurem Kali, aus schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak und Chlorammonium, so muss auch dieser in einer Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure behandelt werden.

Bestimmung des Kali's als Kaliumplatinchlorid. — Ist das Kali an eine andere Säure, als die oben genannt worden sind, gebunden, namentlich an solche, von welchen ein Ueberschuss nicht durchs Glühen vom Kalisalze verjagt werden kann, so bestimmt man die Quantität desselben nach Methoden, die in der Folge umständlich werden beschrieben werden. Nur die Methode soll hier noch angeführt werden, dasselbe quantitativ zu bestimmen, wenn es an Säuren gebunden ist, die für sich in Alkohol auflöslich sind, wie dies bei den meisten derselben der Fall ist. Man löst dann die kalihaltige Verbindung in wenigem Wasser auf, setzt darauf eine Auflösung von Platinchlorid im Ueberschuss hinzu, und dampft das Ganze sehr langsam beinahe bis zur Trockniss ab. Schon beim Zusetzen der Platinchloridauflösung scheidet sich das schwerlösliche Kaliumplatinchlorid ab; doch wenn die Auflösung zu verdünnt ist, so geschieht dies erst während des Abdampfens der Flüssigkeit. Die beinahe trockne Masse wird mit Alkohol übergossen. Das im Alkohol unlösliche Kaliumplatinchlorid filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum, süfst es mit Alkohol aus und trocknet es vorsichtig; darauf berechnet man aus dem Gewichte desselben die Menge des Kali's. Ist die zu untersuchende kalihaltige Substanz in Spiritus oder Alkohol auflöslich, so kann man gleich zu der spirituösen Auflösung eine spirituöse Auflösung von Platinchlorid setzen, das dadurch gefällte Kaliumplatinchlorid nach dem vollständigen Absetzen abfiltriren und mit Alkohol aussüfsen. — In der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten spirituösen Flüssigkeit ist die Säure aufgelöst, mit welcher das Kali verbunden war. Sie enthält aufserdem noch das überschüssig zugesetzte Platinchlorid.

Es versteht sich von selbst, dass bei dieser Bestimmung des Kali's kein ammoniakalisches Salz in der Auflösung enthalten sein darf.

Wenn in der zu untersuchenden Verbindung die Menge des Kali's und daher die des erhaltenen Kaliumplatinchlorids nur gering ist, und das Gewicht von letzterem einige Centigramme nicht übersteigt, so ist es nicht nöthig, dasselbe auf einem gewogenen Filtrum zu filtriren. Man kann dazu ein nicht gewogenes Filtrum anwenden, das aber nicht zu grofs sein muss. Man glüht nach dem Aussüfsen mit Alkohol das Salz, aber mit Vorsicht, weil sonst leicht mit den Dämpfen des Chlors etwas unzersetztes Salz und selbst etwas metallisches Platin entweichen kann. Man legt das Salz, ins Filtrum eingewickelt, in den Platintiegel, und erhitzt denselben mit ganz aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig, wobei das Filtrum sich langsam verkohlt, und das Salz sich zersetzt, ohne dass etwas davon mechanisch fortgerissen wird. Dann verbrennt man bei stärkerer Hitze und geöffnetem Deckel beim Zutritt der Luft die Kohle des Filtrums zu Asche, und übergiefst im Platintiegel den geglühten Rückstand mit Wasser, welches das Chlorkalium auflöst und fein zertheiltes Platin ungelöst zurücklässt, das wegen seiner grofsen specifischen Schwere leicht zu Boden fällt. Es wird so oft mit Wasser ausgesüfst, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds trübt. Das Platin wird dann getrocknet, geglüht und gewogen, worauf man aus der Menge desselben die Menge des Kaliums oder des Kali's berechnet.

Man muss sich indess hüten diese Methode anzuwenden, wenn die Menge des erhaltenen Kaliumplatinchlorids einen oder selbst einige Decigramme beträgt. In diesem Falle erhält man entweder ein nicht richtiges, oder nur bei grofser Sorgfalt und Vorsicht ein richtiges Resultat. Beim Glühen schmilzt das Chlorkalium und bedeckt die Kohle des Filtrums so, dass sie später nach Oeffnung des Platindeckels nicht zu Asche verbrannt werden kann, was selbst dann schwer ist, wenn man durch Wasser den gröfsten Theil des Chlorkaliums aufgelöst, den Rückstand getrocknet und darauf geglüht hat.

---

# II. Natrium.

**Bestimmung des Natriums und des Natrons.** — Ist Natrium als ein Natronsalz oder als Chlornatrium in einer Flüssigkeit enthalten, in welcher sich keine andere Substanz befindet, die von ihm getrennt werden soll, so bestimmt man es auf dieselbe Weise, wie das Kali. Beim Glühen des einfach schwefelsauren Natrons hat man nicht leicht ein Decrepitiren zu befürchten. Wenn es einen Ueberschuss von Schwefelsäure enthält, so wird es eben so mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, wie das Kalisalz, um es in ein neutrales Salz zu verwandeln. Bei einem grofsen Ueberschuss von Schwefelsäure muss dieses ebenfalls, wie dies beim Kali erwähnt worden ist (S. 3.), in einer Platinschale durchs Erhitzen verjagt werden. — Das Chlornatrium darf, eben so wie das Chlorkalium, nicht stark geglüht werden, weil sich sonst etwas davon verflüchtigen könnte, doch ist das Chlornatrium minder flüchtig als das Chlorkalium.

Sind in den Auflösungen des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums ammoniakalische Salze enthalten, so verfährt man bei der Bestimmung der Natronsalze eben so wie unter ähnlichen Umständen bei den Kalisalzen (S. 6.).

Hat man das Natron als kohlensaures Natron zu bestimmen, so kann dies leichter geschehen, als bei dem kohlensauren Kali, weil es nicht so schnell und leicht Feuchtigkeit anzieht; es ist indessen nothwendig, das kohlensaure Natron im gewogenen Platintiegel so lange zu glühen, bis es geschmolzen ist. Es wird auch oft der Natrongehalt im kohlensauren Natron auf die Weise bestimmt, dass durch eine stärkere Säure die Kohlensäure ausgetrieben, ihr Gewicht durch den Gewichtsverlust und dann das des Natrons bestimmt wird. Es wird hiervon weiter unten bei der Bestimmung der Kohlensäure ausführlicher die Rede sein. — Von Säuren, die für sich im Alkohol auflöslich sind, kann das Natron nicht auf die Weise, wie das Kali, von denselben durch Platinchlorid getrennt werden, da das Natriumplatinchlorid im Spiritus auflöslich ist.

**Trennung des Natrons vom Kali.** — Wenn Natron in einer Flüssigkeit mit Kali zusammen enthalten ist, so geschieht die quantitative Trennung beider auf folgende Weise: Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer Auflösung, so dampft man die-

selbe bis zur Trockniss ab; darauf bringt man die abgedampften Chlormetalle in einen tarirten Platintiegel, erhitzt sie mit Vorsicht bis zum anfangenden Glühen und wägt sie. Das erhaltene Salzgemenge wird dann in möglichst wenigem Wasser aufgelöst; man wendet nicht mehr dazu an, als nothwendig ist, um den Platintiegel auszuspülen. Hat man zu viel Wasser dazu angewandt, so muss in dem Becherglase, welches die Auflösung enthält, dieselbe bis zu einem kleinen Volum abgedampft werden, doch so, dass die Chlormetalle nicht anfangen, sich krystallinisch auszuscheiden. Das Abdampfen geschieht auf der Sandkapelle oder im Stubenofen. Man setzt darauf eine hinreichende Menge einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid hinzu, wodurch sich das Kali schon meistentheils als Kaliumplatinchlorid abscheidet, thut alsdann eine bedeutende Menge von Alkohol hinzu, lässt das Ganze darauf einige Stunden stehen, damit das Kalisalz sich vollständig ausscheiden kann. Die über dem Niederschlage stehende alkoholische Flüssigkeit muss deutlich gelb gefärbt sein. Ist dies nicht der Fall, so ist nicht die gehörige Menge von Platinchlorid angewandt worden, und man muss mehr desselben hinzufügen. Man filtrirt sodann das Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt dessen Gewicht. Bei sehr kleinen Mengen, die aber das Gewicht von einigen Centigrammen nicht übersteigen, braucht man kein gewogenes Filtrum anzuwenden, wie dies oben S. 10 erörtert worden ist. — Hat man das Gewicht des Chlorkaliums in dem Platinniederschlage bestimmt, so kann man dasselbe von dem der gewogenen Menge der beiden Chlormetalle abziehen, um das des Chlornatriums durch den Verlust zu erfahren.

Da jedoch die Erfahrung gelehrt hat, dass bei Anfängern oder bei nicht hinreichend genau arbeitenden Chemikern die Menge des Natronsalzes oft weit bedeutender angegeben wird, als sie in der Wirklichkeit ist, so ist es in den meisten Fällen rathsam, die Menge des Chlornatriums unmittelbar zu bestimmen. — Man dampft zu dem Ende die von dem Kaliumplatinchlorid abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit sehr sorgfältig ab. Es kann dies über einer kleinen Spirituslampe in einer Porcellanschale oder Platinschale geschehen; es ist jedoch grofse Vorsicht hierbei anzurathen, damit die alkoholische Flüssigkeit sich nicht entzünde. Sie darf deshalb nie ins Kochen kommen, sondern muss nur einer sehr gelinden Hitze ausgesetzt werden. Die trockne Masse bringt man in einen kleinen Pla-

tintiegel, spült die Schale mit Wasser möglichst gut aus, was leicht geschehen kann, wenn sich noch kein Platin reducirt hatte, und dampft in dem Platintiegel alles zur Trockniss ab. Um das Natriumplatinchlorid und das überschüssige Platinchlorid zu zerstören, glüht man vorsichtig die Masse im Platintiegel, erst schwach und zuletzt möglichst stark, aber bei zugemachtem Deckel. Durch blofses Glühen ist es schwer, die Platinverbindungen so zu zerstören, dass Wasser aus der geglühten Masse eine völlig farblose Auflösung auszieht. Es gelingt dies aber, wenn man vor oder während des Glühens einige Krystalle von reiner Oxalsäure auf die Masse im Tiegel wirft. Nach dem Erkalten zieht man die geglühte Masse mit Wasser aus, das blofs Chlornatrium auflöst, dessen Gewicht man nach vorsichtigem Abdampfen der Auflösung bestimmt. Ist die Auflösung gelblich, so enthält sie auch etwas unzersetztes Platinchlorid; man muss sie dann von neuem abdampfen, und die abgedampfte Masse glühen. — Die Menge des erhaltenen Chlornatriums und des aus dem Kaliumplatinchlorid berechneten Chlorkaliums, verglichen mit den vor der Trennung gewogenen Chlormetallen zeigt, ob die Untersuchung mit Genauigkeit ausgeführt worden ist.

Es gelingt nicht, aus der vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit das Platin durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelplatin oder auf eine andere Weise als die angegebene abzuscheiden.

Sind beide Alkalien als schwefelsaure Salze in einer Auflösung enthalten, so ist die Trennung mit gröfseren Schwierigkeiten verknüpft. Man kann sie auf eine ähnliche Weise, wie die Trennung der Chlormetalle ausführen; doch gehört zu dieser Untersuchung mehr Vorsicht und Sorgfalt, und dessenungeachtet giebt sie nicht ganz so genaue Resultate wie die Trennung der Chlormetalle. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Man dampft die Auflösung beider schwefelsauren Salze ab, um das gemeinschaftliche Gewicht beider neutralen schwefelsauren Salze zu bestimmen, und wendet hierbei, besonders wenn Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden ist, die Vorsichtsmaafsregeln an, die oben S. 3 erwähnt worden sind. Die schwefelsauren Salze werden in wenig Wasser aufgelöst, so dass sie selbst beim Erkalten sich nicht krystallinisch aus der Auflösung abscheiden können. Man setzt darauf zu der Auflösung wässerige Platinchloridauflösung, doch so viel, dass nicht nur alles Kali sich in Kalium-

platinchlorid umwandeln kann, sondern dass auch noch so viel und etwas mehr vorhanden ist, damit das Natron eine ähnliche Umwandlung erleide. Man fügt dann etwas Spiritus und eine gehörige Menge Alkohol hinzu, und lässt das unlösliche Kaliumplatinchlorid sich absetzen. Dieses wird ausgeschieden, mit Alkohol ausgesüſst, und seiner Menge nach bestimmt. — Hatte man nicht die hinreichende Menge von Platinchlorid zu der Auflösung gesetzt, so fällt bei dem Zusetzen von Alkohol mit dem Kaliumplatinchlorid auch schwefelsaures Natron, das im Alkohol unauflöslich ist. Hat sich dasselbe ausgeschieden, so kann es in der alkoholischen Flüssigkeit durch einen ferneren Zusatz von Platinchlorid nicht in auflösliches Natriumplatinchlorid umgewandelt werden. Man muss in diesem Falle das schwefelsaure Natron, gemengt mit dem Kaliumplatinchlorid sich gut absetzen lassen, sodann die überstehende klare alkoholische Flüssigkeit abgieſsen, darauf zu dem Ungelösten so viel Wasser hinzufügen, dass das schwefelsaure Natron sich vollständig dadurch auflöst, dann das fehlende Platinchlorid und die abgegossene alkoholische Flüssigkeit hinzufügen, und nach einiger Zeit das reine Kaliumplatinchlorid filtriren. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Vorsicht abgedampft, die trockne Masse in einem Platintiegel unter Zusatz von etwas Oxalsäure geglüht, und die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen. Die Auflösung enthält das Natron, aber nicht als schwefelsaures Natron, wie man vielleicht glauben sollte, sondern als Chlornatrium. Es ist aber sicherer, es als schwefelsaures Natron zu bestimmen; man setzt daher zu der Auflösung etwas Schwefelsäure, dampft bis zur Trockniss ab, und nachdem man die oben (S. 3) angeführte Vorsicht angewandt hat, um das Salz im neutralen Zustand zu erhalten, wird es seinem Gewichte nach bestimmt.

Man sieht, dass bei dieser Methode bei nicht gehöriger Vorsicht oft das erhaltene Kaliumplatinchlorid mit schwefelsaurem Natron gemengt abgeschieden werden kann. Es ist daher in vielen Fällen, besonders wenn ein sehr genaues Resultat erhalten werden soll, besser, die schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle zu verwandeln, um diese so von einander zu trennen, wie es oben auseinandergesetzt worden ist.

Diese Umwandlung kann auf verschiedene Weise geschehen. Die beste ist unstreitig folgende. Die Auflösung der schwefelsauren Alkalien wird zur Trockniss abgedampft; man vertreibt die freie Schwefelsäure, und kann das Gewicht der

neutralen Salze bestimmen, nachdem man sie auf die Weise, wie es oben S. 3 erörtert worden ist, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt hat; sonst kann man dies auch unterlassen, und das gemeinschaftliche Gewicht der Alkalien bestimmen, wenn sie in Chlormetalle verwandelt worden sind. Man löst den trocknen Rückstand in Wasser auf, und setzt zu der verdünnten Auflösung eine Auflösung von essigsaurer Baryterde im Ueberschuss. Die gefällte schwefelsaure Baryterde lässt man sich absetzen, am besten an einem warmen Orte, damit sie beim Filtriren nicht milchicht durchs Filtrum geht, und um dies zu verhüten, beobachtet man dabei die Vorsichtsmaafsregeln, die weiter unten bei der Bestimmung der schwefelsauren Baryterde werden gegeben werden. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Trockniss, am besten in einer nicht zu grofsen Platinschale abgedampft, und in derselben einer anfangenden schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, um die essigsauren Salze zu zerstören. Der schwarze Rückstand wird mit heifsem Wasser ausgezogen und filtrirt; die filtrirte Auflösung enthält die beiden Alkalien im kohlensauren Zustande. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure. Wenn man vorher nicht das gemeinschaftliche Gewicht der Alkalien im neutralen schwefelsauren Zustande bestimmt hat, so kann dies jetzt bei dem der Chlorverbindungen geschehen, indem man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft, den trocknen Rückstand vorsichtig bis zum anfangenden Glühen erhitzt und sodann wägt; sonst braucht man nur die Flüssigkeit bis zu einem kleinen Volum abzudampfen, dann Platinchlorid hinzuzufügen, und die Trennung auf die oben angeführte Weise durchzuführen.

Bei dieser Methode ist es unumgänglich nothwendig, dass die angewandte essigsaure Baryterde vollkommen frei von Chlorbaryum sei; auch darf in der Auflösung der schwefelsauren Alkalien nicht zufällig Chlorwasserstoffsäure enthalten sein. Beim Glühen der essigsauren Salze würde Chlorbaryum unzersetzt bleiben, und wenn auch beim Glühen und bei der Behandlung des Rückstandes mit Wasser, Chlorbaryum und kohlensaure Alkalien sich gegenseitig zersetzen, so könnte doch bei geringen Mengen der Alkalien ein Ueberschuss von Chlorbaryum vorhanden sein, der unzersetzt sich auflösen und das Gewicht der Alkalien vermehren würde.

Wenn bei der Bestimmung der Alkalien sowohl im schwefelsauren Zustande, so wie auch als Chlormetalle in der Flüssigkeit ammoniakalische Salze enthalten sind, so werden diese durchs

Glühen auf die Weise verjagt, wie es oben beim Kali S. 6 angegeben worden ist.

Nach Sérullas (Poggendorff's Annal., Bd. 32, S. 292.) bietet die Ueberchlorsäure und einige überchlorsaure Salze ein bequemes Mittel dar, um Kali vom Natron in Verbindungen zu trennen. Das überchlorsaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und im Alkohol unlöslich, während das überchlorsaure Natron im Wasser und auch im stärksten Alkohol sehr leichtlöslich ist, was auch der Fall bei den meisten anderen Verbindungen der Ueberchlorsäure mit den Basen zu sein scheint.

Setzt man Ueberchlorsäure zu einer Auflösung von Kali- und Natronsalzen, so muss zur Trennung beider Alkalien das Ganze vorsichtig beinahe bis zur Trockniss abgedampft, und die Masse mit Alkohol behandelt werden, der das überchlorsaure Kali ungelöst zurücklässt, das überchlorsaure Natron indessen, und die Säure, die vorher mit den beiden Alkalien verbunden war, auflöst.

Sind beide Alkalien als Chlormetalle in einer wässrigen Auflösung enthalten, so bedient man sich zur Trennung beider des überchlorsauren Silberoxyds. Man setzt eine wässrige Auflösung dieses Salzes im Uebermaafs zu der Auflösung der Chlormetalle. Das erhaltene Chlorsilber wird abfiltrirt und vollständig mit heifsem Wasser ausgewaschen, damit alles überchlorsaure Kali vollständig aufgelöst bleibt. Man kann die Menge des erhaltenen Chlorsilbers bestimmen, um die Menge des Chlors zu ermitteln, welche mit den alkalischen Metallen verbunden war. Die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockniss abgedunstet, und die trockne Masse mit starkem Alkohol behandelt, welcher das überchlorsaure Natron und den Ueberschuss des hinzugesetzten überchlorsauren Silberoxyds auflöst, das überchlorsaure Kali hingegen ungelöst zurücklässt, das mit Alkohol ausgewaschen werden muss. Man glüht es darauf vorsichtig, wodurch es sich, unter Sauerstoffentwickelung, in Chlorkalium verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt und das des Kali's daraus berechnet. — Die alkoholische Auflösung des überchlorsauren Natrons und Silberoxyds wird ebenfalls bis zur Trockniss abgedampft, der trockne Rückstand geglüht, und das entstandene Chlornatrium vom Chlorsilber durch Wasser getrennt, worauf man die Auflösung des Chlornatriums wiederum vorsichtig bis zur Trockniss abdampft und das Gewicht des Chlornatriums bestimmt.

Sind Kali und Natron als schwefelsaure Salze von einander zu trennen, so bedient man sich dazu der überchlorsauren Baryterde, deren Auflösung man zu der der schwefelsauren Alkalien setzt. Nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde und Auswaschung derselben mit heifsem Wasser, wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft, und das überchlorsaure Kali durch Alkohol abgeschieden. Von der alkoholischen Auflösung des überchlorsauren Natrons und der überschüssig hinzugesetzten überchlorsauren Baryterde wird der Alkohol abgedampft; man setzt darauf Wasser hinzu, und fällt die Baryterde vermittelst Schwefelsäure. Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Auflösung wird zur Trockniss abgedunstet, und das schwefelsaure Natron mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, ehe man es seiner Menge nach bestimmt.

Die Trennung des Kali's und Natrons kann nach einer Methode geschehen, welche man die indirecte Analyse nennt, und welche Richter zuerst angewandt hat. Man nimmt das Gewicht beider Basen entweder als Chlormetalle oder als schwefelsaure Salze, löst diese auf, und bestimmt in der Auflösung der ersteren das Chlor als Chlorsilber, und in der der letzteren die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde nach Methoden, die weiter unten beschrieben werden. Aus den gefundenen Resultaten lässt sich die Menge des Kalisalzes und die des Natronsalzes nach einer Methode berechnen, die in einer der Beilagen zu diesem Werke wird angegeben werden.

---

# III. Lithium.

Bestimmung des Lithiums und des Lithions. — Lithion, wenn es von keiner anderen Base getrennt werden soll, wird eben so wie Kali und Natron quantitativ bestimmt. — Ist das Lithion mit Schwefelsäure verbunden, so ist es nicht nöthig, das schwefelsaure Lithion beim Glühen mit kohlensaurem Ammoniak zu behandeln; denn ein Ueberschuss von Schwefelsäure kann durch's Erhitzen leicht entfernt werden, weil es kein zweifach-schwefelsaures Lithion giebt. — Da Chlorlithium leicht an der Luft zerfliefst, und sich deshalb nicht mit Genauigkeit wägen

lässt, so ist es gut, dasselbe in schwefelsaures Lithion zu verwandeln. Will man es als Chlorlithium wägen, so darf man es vor dem Wägen nicht zu stark glühen, weil etwas davon sich durch's Glühen verflüchtigen kann; denn es ist zwar weniger flüchtig als Chlorkalium, doch flüchtiger als Chlornatrium.

Man hat früher das Lithion in Flüssigkeiten, besonders wenn es nur in geringer Menge darin vorhanden war, auf die Weise abgeschieden und quantitativ bestimmt, dass man zu der Auflösung phosphorsaures Natron und etwas kohlensaures Natron setzte, und darauf dieselbe bis zur Trockniss abdampfte. Während des Verdunstens fängt die Flüssigkeit an bei einem gewissen Grade der Concentration trübe zu werden, und nach völliger Eintrocknung des Salzes bleibt bei Auflösung in kaltem Wasser ein weifses Pulver zurück, welches in der an phosphorsaurem Natronreichem Mutterlauge unlöslich ist, und langsam in der Flüssigkeit niedersinkt. Es ist dies ein Doppelsalz von phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Lithion, das mit kaltem Wasser ausgewaschen werden muss. Aber man kann aus dem Gewichte dieses Doppel salzes nicht das des Lithions bestimmen, da es theils nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist, und, nach Rammelsberg, die einfachen Salze sich in allen Verhältnissen zu dem Doppelsalze verbinden, so dass der Lithiongehalt in demselben bei verschiedenen Analysen sehr verschieden ausfallen kann.

Trennung des Lithions vom Kali. — Die quantitative Trennung des Lithions vom Kali geschieht auf die Weise, dass man letzteres gerade auf die Art fällt, wie es bei der Trennung des Kali's vom Natron, S. 11, beschrieben wurde. Nach Abscheidung des Kali's als Kaliumplatinchlorid behandelt man die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit eben so, wie es dort gezeigt worden ist, und bestimmt in ihr die Menge des Lithionsalzes.

Auf dieselbe Weise, wie man Natron vom Kali durch Ueberchlorsäure trennen kann (S. 16), kann auch Lithion vom Kali geschieden werden, da das überchlorsaure Lithion, wie das überchlorsaure Natron, in Wasser und Alkohol auflöslich ist.

Trennung des Lithions vom Natron. — Die Bestimmung beider Alkalien ist früher bisweilen durch phosphorsaures Natron ausgeführt worden, doch ist diese Methode aus den so eben angeführten Gründen nicht brauchbar.

Meistentheils hat man die Bestimmung vermittelst der indirecten Analyse bewerkstelligt; sie kann indessen, nach Rammelsberg (Pogg. Ann. Bd. 66. S. 85), auch unmittelbar ausge-

führt werden. Man verwandelt nämlich beide Alkalien in Chlormetalle, deren gemeinschaftliches Gewicht man bestimmen kann, behandelt dieselben in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit einem Gemenge von gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und Aether, und stellt das Ganze einige Tage bei Seite, während welcher Zeit man es öfters umschüttelt. Das Chlorlithium wird von dem Gemenge vollständig aufgelöst, während das Chlornatrium ungelöst zurückbleibt. Man wäscht das letztere mit ätherhaltigem Alkohol aus, und bestimmt sein Gewicht. Das des Chlorlithiums findet man entweder aus dem Verluste oder kann dasselbe auch durch vorsichtige Abdampfung der Auflösung erhalten.

Trennung des Lithions vom Kali und Natron. — Sind in einer Auflösung alle drei Alkalien: Kali, Natron und Lithion, enthalten, so bestimmt man zuerst das Gewicht der Salze derselben als Chlormetalle; dann wird das Kali durch Platinchloridauflösung als Kaliumplatinchlorid gefällt, und die Menge des Chlorkaliums aus demselben berechnet, die filtrirte alkoholische Flüssigkeit sodann vorsichtig abgedampft, das Platin im trocknen Rückstande durch Glühen reducirt (S. 13), dasselbe mit Wasser von dem Chlornatrium und dem Chlorlithium geschieden, welche auf die so eben beschriebene Weise von einander getrennt werden.

Bei der Trennung der drei Alkalien von einander kann auch das Kali von den beiden anderen Alkalien durch Ueberchlorsäure geschieden werden, worauf das Lithion vom Natron auf die so eben angeführte Weise getrennt wird.

---

# IV. Baryum.

Bestimmung des Baryums und der Baryterde. — Wenige Substanzen können mit so grofser Genauigkeit, wie die Baryterde, quantitativ bestimmt und von vielen anderen getrennt werden. — Man bestimmt sie auf die Weise, dass man zu der Auflösung, die Baryterde enthält, so lange verdünnte Schwefelsäure setzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die im Wasser und in fast allen ver-

dünnten Säuren vollständig unauflöslich ist. Nur in einer Auflösung, die eine grofse Menge von Königswasser enthält, können sehr kleine Mengen der schwefelsauren Baryterde aufgelöst bleiben. — Man süfst den Niederschlag aus, glüht ihn schwach, wägt ihn, und berechnet aus dem Gewichte desselben die Menge der Baryterde. Man kann dabei das Filtrum mit zu Asche verbrennen, ohne befürchten zu müssen, dass durch die Kohle etwas schwefelsaure Baryterde reducirt werde. Hierbei ist aber zu bemerken, dass es nothwendig ist, die Flüssigkeit, aus welcher die Baryterde gefällt werden soll, entweder vor oder auch nach dem Zusetzen der Schwefelsäure zu erwärmen, und nicht eher zu filtriren, als bis der Niederschlag sich vollkommen gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Man giefst erst diese klare Flüssigkeit durch das Filtrum, und übergiefst, wenn die rückständige schwefelsaure Baryterde noch mit einer 2 bis 3 Linien hohen Schicht von der Flüssigkeit bedeckt ist, dieselbe mit mehreren Loth heifsen Wassers, rührt das Ganze gut um, lässt die schwefelsaure Baryterde sich wieder absetzen, und wiederholt diese Behandlung noch zwei bis drei Mal. Wenn diese Sorgfalt nicht angewandt wird, so pflegt die schwefelsaure Baryterde milchicht durch's Filtrum zu gehen.

Es lässt sich die Menge der Baryterde auch als kohlensaure Baryterde bestimmen, doch ist diese Methode nicht sehr genau, weil die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich im Wasser ist; es steht daher diese Methode der kurz vorher beschriebenen sehr nach. Ist man indessen gezwungen, die Menge der Baryterde als kohlensaure Baryterde zu bestimmen, so fällt man sie aus der Flüssigkeit durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Da aber das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak häufig zweifach-kohlensaures Ammoniak enthält, und letzteres eine im Wasser noch auflöslichere kohlensaure Baryterde erzeugen würde, so setzt man vorher zu der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks ein wenig reines Ammoniak, und erwärmt das Ganze auf der Sandkapelle. Die erhaltene kohlensaure Baryterde wird am besten mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, die etwas Ammoniak enthält, ausgesüfst. Sie wird darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Durch's Glühen vermittelst der Flamme einer Spirituslampe verliert sie keine Kohlensäure.

Trennung der Baryterde von den Alkalien. —

Hat man in Verbindungen Baryterde von Alkalien zu trennen, so löst man das Ganze in Wasser, oder, wenn die Verbindungen darin nicht auflöslich sind, in einer verdünnten Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde durch überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure; dann filtrirt man die Flüssigkeit, dampft sie bis zur Trockniss ab, und bestimmt nun die schwefelsauren Alkalien auf die Weise, wie es oben angegeben ist (S. 2). — Man muss nach dem Abdampfen der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit vorsichtig sein, wenn zuletzt die freie Schwefelsäure vom schwefelsauren Alkali verjagt wird, um nichts vom letzteren zu verlieren, wie dies schon oben (S. 3) bemerkt worden ist. Es ist deshalb gut, nicht zu viel Schwefelsäure zur Fällung der Baryterde anzuwenden.

---

## V. Strontium.

Bestimmung des Strontiums und der Strontianerde. — Die Strontianerde lässt sich nicht so gut, wie die Baryterde, durch Schwefelsäure vollständig fällen, da die schwefelsaure Strontianerde nicht ganz unlöslich im Wasser ist. Indessen wenn man Schwefelsäure zu einer aufgelösten Verbindung der Strontianerde mit einer Säure, die in Spiritus auflöslich ist, setzt, darauf Alkohol hinzufügt, und die schwefelsaure Strontianerde mit Spiritus aussüſst, so kann auf diese Weise die schwefelsaure Strontianerde ebenfalls sehr genau bestimmt werden, da sie im Spiritus unauflöslich ist. Man kann natürlich diese Methode nicht anwenden, wenn in der wässrigen Auflösung Salze enthalten sind, die im Spiritus nicht löslich sind.

Ist man gezwungen, in einer wässrigen Auflösung die Strontianerde durch Schwefelsäure zu fällen, so muss man meistens nach der Fällung nicht unmittelbar filtriren, sondern das Ganze länger als 24 Stunden stehen lassen, weil sich die schwefelsaure Strontianerde sehr langsam absetzt.

Man kann die Strontianerde, wie die Baryterde, auch als kohlensaure Strontianerde fällen. Die Fällung der Strontianerde als kohlensaure Strontianerde ist der durch Schwefelsäure vorzuziehen, da die kohlensaure Strontianerde schwerlöslicher als die

schwefelsaure ist. Man setzt ein Uebermafs von kohlensaurem Ammoniak, zu dem etwas freies Ammoniak gemischt ist, zu der Flüssigkeit, und erwärmt sie; darauf filtrirt man die erhaltene kohlensaure Strontianerde von der Flüssigkeit ab, süfst sie aus und glüht sie. Durch's Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge verliert sie ihre Kohlensäure nicht.

Es geht auch an, die Strontianerde auf ähnliche Weise, wie es weiter unten bei der Kalkerde gezeigt wird, durch ein oxalsaures Salz als oxalsaure Strontianerde zu fällen. Man wendet dabei dieselben Vorsichtsmafsregeln an, die S. 25 werden angegeben werden. Es ist indessen die oxalsaure Strontianerde nicht ganz so unlöslich, wie die oxalsaure Kalkerde.

Ist die Strontianerde, deren Menge man bestimmen will, in einer Flüssigkeit aufgelöst, in welcher sich keine andere Base befindet, so geschieht dies eigentlich am besten so, wie bei den Alkalien; man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und erhitzt die trockne Masse bis zum Glühen. Enthält die Flüssigkeit ammoniakalische Salze, so werden diese durch's Glühen verjagt. Es kann indessen auf diese Weise die Strontianerde fast nur denn bestimmt werden, wenn sie als Chlorstrontium in der Auflösung enthalten ist, da andere Säuren, mit welchen die Strontianerde zu auflöslichen Salzen verbunden sein könnte, beim anfangenden Glühen zerstört werden.

Trennung der Strontianerde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man oft die Strontianerde dadurch, dass man beide in Chlormetalle verwandelt, diese glüht, und darauf, wenn man ihr Gewicht bestimmt hat, mit wasserfreiem Alkohol behandelt, in welchem das Chlorstrontium auflöslich ist. Da es indessen darin nicht sehr leicht auflöslich, und da das wasserfreie Chlorbaryum ohnehin nicht ganz vollkommen im wasserfreien Alkohol unlöslich ist, so ist diese Methode nicht sehr zu empfehlen.

Man hat eine Menge anderer Methoden der Trennung vorgeschlagen, welche alle darauf beruhen, dass man zu der Auflösung ein Reagenz setzt, durch welches die Baryterde als eine unlösliche Verbindung ausgeschieden wird, die Strontianerde aber aufgelöst bleiben soll. Aber die meisten dieser Methoden erfüllen ihren Zweck nur unvollkommen.

Die beste von allen diesen ist von Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. I. S. 195) vorgeschlagen. Nach dieser

werden beide Erden in Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure aufgelöst, und darauf Kieselfluorwasserstoffsäure hinzugesetzt, welche die Baryterde fällt; die Strontianerde bleibt als Kieselfluorstrontium durch die freie Säure aufgelöst. Der Niederschlag von Kieselfluorbaryum setzt sich nicht sogleich ab, sondern fällt erst nach längerer Zeit als kleine mikroskopische Krystalle nieder; er wird ausgesüfst, auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und getrocknet. Aus dem Gewichte des Kieselfluorbaryums berechnet man den Gehalt an Baryterde. — Die vom Kieselfluorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt und zur Trockniss abgedampft; darauf wird die trockne Masse, die aus schwefelsaurer Strontianerde besteht, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte derselben berechnet man dann die Menge der Strontianerde.

Sind beide Erden in einer verdünnten Auflösung enthalten, so setzt man zu dieser Kieselfluorwasserstoffsäure, und lässt das Ganze mehrere Stunden lang stehen, bis das Kieselfluorbaryum sich vollständig abgesetzt hat. Eine Erhitzung befördert die Ausscheidung derselben sehr.

Eine andere Methode, welche ein sehr annähernd richtiges Resultat liefert, ist von Smith vorgeschlagen worden. Beide Erden müssen in der Auflösung als neutrale Salze enthalten sein. Die Auflösung wird mit vielem Wasser verdünnt, und mit einer sehr verdünnten Auflösung von neutralem, chromsauren Kali, welches frei von schwefelsaurem Kali sein muss, versetzt, wodurch die Baryterde als chromsaure Baryterde gefällt, und nach dem Trocknen und Glühen ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Gewöhnlich erhält man jedoch dadurch ein wenig chromsaure Baryterde mehr, als man erhalten sollte. Aus der filtrirten Auflösung kann man die Strontianerde durch kohlensaures oder oxalsaures Ammoniak fällen.

In manchen Fällen kann man sich zur Trennung beider Erden der indirecten Methode bedienen. Man bestimmt ihr Gewicht als wasserfreie Chlormetalle oder als kohlensaure Salze, und verwandelt diese in schwefelsaure Salze, woraus man die Menge der beiden Erden berechnen kann.

Trennung der Strontianerde von den Alkalien. — Von den Alkalien kann man die Strontianerde auf die Weise trennen, dass man sie entweder durch Schwefelsäure als schwefelsaure Strontianerde, oder durch kohlensaures oder oxalsaures Ammoniak als kohlensaure oder oxalsaure Strontianerde nieder-

schlägt. In beiden Fällen wird der Niederschlag ausgesüfst, getrocknet, schwach geglüht und gewogen. In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist nun die ganze Menge des Alkali's enthalten. Hat man die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt, so dampft man die Flüssigkeit mit Vorsicht bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse, um sie auf die Weise, wie es oben S. 2 angeführt wurde, in neutrales schwefelsaures Alkali zu verwandeln. — Ist die Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft und die trockne Masse geglüht; hierdurch werden die ammoniakalischen Salze verflüchtigt, und das Alkali bleibt zurück, verbunden mit der Säure, mit welcher es in der Flüssigkeit vor der Trennung von der Strontianerde vereinigt war, wenn dies eine Säure ist, die durch die Hitze in ihren Verbindungen mit Basen nicht zerstört wird. In diesem Falle hat man nur nöthig, nach der Verjagung der ammoniakalischen Salze zum Rückstand etwas Schwefelsäure zu setzen, wodurch das Alkali in ein schwefelsaures Salz verwandelt wird, dessen Menge auf die Weise bestimmt werden kann, wie es bei den Alkalien gezeigt ist (S. 7).

---

# VI. Calcium.

Bestimmung des Calciums und der Kalkerde. — Die Kalkerde kann, wie die Strontianerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden, wenn zu der Verbindung der Kalkerde mit einer Säure, die in Spiritus auflöslich ist, Schwefelsäure und dann Alkohol gesetzt wird, und man darauf die erhaltene schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst, worin sie unauflöslich ist. Sie wird dann geglüht und aus dem Gewichte derselben der Gehalt an Kalkerde berechnet. — Das Glühen der schwefelsauren Kalkerde darf nicht bei zu starker Hitze geschehen, da sie, wenn sie lange und anhaltend selbst nur der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt wird, Schwefelsäure verlieren kann.

Enthält indessen die Flüssigkeit, in welcher die Kalkerde bestimmt werden soll, noch andere Substanzen, zumal solche,

die in Spiritus unlöslich oder schwerlöslich sind, so wird die Kalkerde, wenn sie nicht an eine Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, auf folgende Weise niedergeschlagen: Zuerst wird die Flüssigkeit, wenn sie nicht neutral, sondern sauer ist, mit Ammoniak etwas übersättigt, wobei aber kein Niederschlag entstehen darf; entsteht ein solcher, so ist die Kalkerde in der sauren Auflösung an eine Säure gebunden, mit welcher sie ein im Wasser unlösliches neutrales Salz bildet. Man setzt darauf oxalsaures Ammoniak oder eine Auflösung von freier Oxalsäure so lange zu der etwas ammoniakalischen klaren Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Bedient man sich der freien Oxalsäure als Fällungsmittel, so muss man darauf sehen, dass so viel Ammoniak darin ist, dass die Flüssigkeit durch die hinzugesetzte Säure nicht sauer wird. Hat man eine neutrale Auflösung, so braucht man nur neutrales oxalsaures Ammoniak anzuwenden. Will man in der von der Kalkerde getrennten Flüssigkeit nicht Alkalien aufsuchen und bestimmen, so kann man sich auch zur Fällung der Kalkerde einer Auflösung von neutralem oxalsauren Kali bedienen, oder auch von Kleesalz (Oxalium), wenn in der Auflösung so viel Ammoniak ist, dass dieselbe darauf alkalisch reagirt. — Der Niederschlag, der aus oxalsaurer Kalkerde besteht, setzt sich nur langsam vollständig ab, und läuft oft trübe durch das Filtrum, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren erwärmt, den Niederschlag sich nicht vollständig setzen lässt, und die Vorsichtsmafsregeln nicht anwendet, welche S. 20 beim Filtriren der schwefelsauren Baryterde erwähnt worden sind. Ueberhaupt darf mit dem Filtriren nicht sehr geeilt werden, da die Kalkerde erst nach längerer Zeit vollständig gefällt wird. Es ist gut, die Flüssigkeit ruhig zwölf Stunden oder noch längere Zeit vor dem Filtriren an einem warmen Orte stehen zu lassen. Die oxalsaure Kalkerde ist zwar im Wasser vollkommen unlöslich, aber auflöslich in starken Säuren, und selbst nicht unauflöslich in freier Oxalsäure. Daher muss man darauf sehen, dass nach der Fällung der oxalsauren Kalkerde die Flüssigkeit etwas ammoniakalisch oder doch neutral ist.

Nach dem Filtriren wird die oxalsaure Kalkerde gut ausgesüfst, darauf getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Es zeigt sich hierbei eine blaue Flamme, die vom erzeugten Kohlenoxydgas herrührt; die Masse nimmt eine gräuliche Farbe an, doch wird sie bei stärkerem Glühen unter Zutritt der Luft bei-

nahe wieder ganz weiſs. Die oxalsaure Kalkerde, die als solche nicht mit Sicherheit gewogen werden kann, weil sie ihren Wassergehalt nur höchst schwierig und nach lange anhaltendem Erwärmen verliert, hat man nun in kohlensaure Kalkerde umgewandelt, die beim Glühen, wenn eine nicht zu starke Hitze angewandt worden ist, keine Kohlensäure verloren hat.

Da aber in den meisten Fällen die Hitze so groſs gewesen sein kann, dass die Kalkerde eine kleine Menge von Kohlensäure verloren haben könnte, was besonders von der Einwirkung der Kohle des Filtrums auf die kohlensaure Kalkerde bei der Glühhitze herrührt, so muss man die kohlensaure Kalkerde nach dem Glühen wägen, darauf im Platintiegel mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gleichförmig anfeuchten, alsdann trocknen, am besten im Wasserbade, und nach gelinder Erwärmung wieder wägen. Erhitzt man nach der Anfeuchtung zu stark, so kann leicht durch Spritzen ein Verlust entstehen. Stimmen beide Wägungen mit einander überein, so war beim ersten Glühen keine Kohlensäure entwichen; findet bei der zweiten Wägung eine Gewichtszunahme statt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass diese von noch hinzugetretener Kohlensäure herrührt; es kann indessen die Gewichtszunahme bei der zweiten Wägung auch davon herrühren, dass beim zweiten Erhitzen, wenn es zu schnell geschehen ist, noch nicht alles Wasser von der Auflösung des kohlensauren Ammoniaks entwichen war. Es ist daher gut, nach der zweiten Wägung noch einmal die kohlensaure Kalkerde zu erhitzen und dann zu wägen. Stimmen die zweite und dritte Wägung überein, so kann man sicher sein, das richtige Gewicht der kohlensauren Kalkerde erhalten zu haben. — Aus dem Gewichte der erhaltenen kohlensauren Kalkerde berechnet man die Menge der Kalkerde. Nach der Auflösung der kohlensauren Kalkerde in Chlorwasserstoffsäure bleibt häufig eine kleine Spur von Kohle ungelöst zurück, wenn beim Glühen der oxalsauren Kalkerde der Zutritt der Luft etwas gehemmt wurde.

Man bedient sich oft anderer Methoden, um die Menge der Kalkerde in der geglühten oxalsauren Kalkerde zu bestimmen; man verwandelt sie in schwefelsaure Kalkerde oder in Chlorcalcium. Die beschriebene Methode ist indessen die einfachste und giebt die genauesten Resultate.

Eine andere Methode, die Kalkerde niederzuschlagen, ist diese: Man setzt zur verdünnten Auflösung der Kalkerde kohlen-

saures Ammoniak, wodurch kohlensaure Kalkerde gefällt wird. Die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks muss man, wenn sie hierzu angewandt werden soll, mit etwas reinem Ammoniak vermischen. Nach der Fällung lässt man das Ganze an einem warmen Orte ziemlich lange digeriren, und filtrirt erst, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Man wäscht ihn mit Wasser aus, das etwas kohlensaures und reines Ammoniak enthält. Die erhaltene kohlensaure Kalkerde wird nach dem Trocknen sehr schwach geglüht, oder vielmehr nur stark erwärmt, um sie von aller Feuchtigkeit zu befreien, und dann gewogen. — Diese Methode ist aber nicht so gut, wie die, die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde zu fällen. Letztere ist unlöslicher im Wasser als die kohlensaure Kalkerde. Besonders wird von einer Auflösung, die viele ammoniakalische Salze, namentlich Chlorammonium enthält, beträchtlich viel kohlensaure Kalkerde aufgelöst erhalten.

Beide zuletzt angeführte Methoden sind nicht anwendbar, wenn die Kalkerde an Phosphorsäure oder an eine andere Säure gebunden ist, mit der sie eine im Wasser unlösliche Verbindung bildet, die in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst enthalten ist. In diesem Falle muss gewöhnlich die Kalkerde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, nachdem zu der Flüssigkeit so viel Alkohol hinzugefügt worden, dass der Niederschlag in derselben vollständig ungelöst bleibt.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde. — Um Kalkerde von Strontianerde zu trennen, wendet man, nach Stromeyer (Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper, Bd. I. S. 75), folgende Methode an: Man sucht beide Erden als kohlensaure Verbindungen niederzuschlagen, die dann ausgesüfst werden. Man übergiefst sie darauf mit etwas Wasser, und setzt nach und nach so viel Salpetersäure hinzu, dass sie aufgelöst werden. Damit man aber so viel als möglich eine vollkommen neutrale Auflösung erhalte, was durchaus nothwendig ist, muss man nicht nur die Salpetersäure gegen das Ende sehr vorsichtig zusetzen, sondern zuletzt noch vor jedem Hinzugiefsen neuer Säure die Flüssigkeit auch erwärmen, bis keine weitere Einwirkung der Säure stattfindet; denn wenn die Auflösung anfängt, sich der Neutralität zu nähern und nicht sehr verdünnt ist, lösen sich die Erden in der Kälte nicht mehr ganz vollständig zu einer neutralen Auflösung auf. Die Auflösung wird darauf in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann,

bis zur gänzlichen Trockenheit abgeraucht, und dann die Flasche sogleich verschlossen. Nachdem die Salzmasse erkaltet ist, wird sie mit ungefähr dem Doppelten ihres Volumens an absolutem Alkohol übergossen, und die Flasche sogleich wieder verschlossen und öfters umgeschüttelt, die Anwendung von Wärme aber sorgfältig vermieden. Die salpetersaure Kalkerde löst sich im Alkohol auf, während die salpetersaure Strontianerde ungelöst zurückbleibt. Wenn diese sich völlig abgesetzt hat, bringt man zuerst die Flüssigkeit auf ein gewogenes Filtrum, spült dann die salpetersaure Strontianerde mit absolutem Alkohol darauf, und süfst sie mit absolutem Alkohol aus; während des Durchfiltrirens wird aber der Trichter sorgfältig mit einer Glasscheibe bedeckt, um das Anziehen von Feuchtigkeit zu verhüten. Man trocknet darauf das Filtrum mit der salpetersauren Strontianerde, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Strontianerde. Zur gröfseren Sicherheit kann man dieselbe in Wasser auflösen, die Auflösung mit etwas Schwefelsäure versetzen und wieder zur Trockniss abdampfen, darauf die trockne Masse in einem gewogenen Platintiegel glühen und wägen, und aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Strontianerde den Gehalt an Strontianerde berechnen.

Die von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit, welche die salpetersaure Kalkerde enthält, wird mit Wasser verdünnt und so lange mäfsig erhitzt, bis der Alkohol verjagt ist; darauf fällt man durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde. Die erhaltene oxalsaure Kalkerde wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Kürzer und einfacher indessen bestimmt man die Kalkerde in diesem Falle, wenn man aus der, von der salpetersauren Strontianerde abfiltrirten, alkoholischen Flüssigkeit die Kalkerde durch Schwefelsäure fällt, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfst.

Diese Methode von Stromeyer ist besonders anzuwenden, wenn kleine Mengen Strontianerde in der Kalkerde enthalten sind. Sind beide in mehr gleichen Mengen mit einander verbunden, so kann man häufig mit Vortheil sich der indirecten Analyse bedienen. Man bestimmt das Gewicht beider Erden entweder als kohlensaure Salze oder als wasserfreie Chlormetalle, und verwandelt sie darauf in schwefelsaure Salze. Aus dem Gewicht derselben kann man die Menge jeder der beiden Erden berechnen.

Trennung der Kalkerde von der Baryterde. — Um

Kalkerde von Baryterde zu trennen, kann man sich mehrerer Methoden bedienen. Die eine Methode besteht darin, dass man die beiden Erden in Chlormetalle umzuändern sucht. Hat man sie im kohlensauren Zustande, so übersättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniss ab. Die trockne Masse glüht man in einem tarirten Platintiegel, doch nicht zu stark und möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt, und wägt sie. War, wie dies oft der Fall ist, in der Flüssigkeit, welche die Chlormetalle aufgelöst enthält, noch Chlorammonium, so wird dies beim Glühen der trocknen Masse verjagt. Die gewogenen Chlormetalle werden in einer Flasche, die mit einem Stöpsel verschlossen werden kann, mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch blofs das Chlorcalcium aufgelöst wird, und das Chlorbaryum unaufgelöst zurückbleibt. Wenn die alkoholische Auflösung des Chlorcalciums vom Chlorbaryum abfiltrirt, und dieses mit absolutem Alkohol ausgewaschen worden ist, wird die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und so lange gelinde erhitzt, bis der Alkohol sich verflüchtigt hat; darauf fällt man die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak, und behandelt die gebildete oxalsaure Kalkerde auf die Weise, wie es oben angegeben worden. Man kann auch, was einfacher ist, die Kalkerde aus der alkoholischen Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällen, und die schwefelsaure Kalkerde mit Spiritus aussüfsen. — Das im absoluten Alkohol unauflösliche Chlorbaryum bestimmt man entweder seinem Gewichte nach, oder man löst es in Wasser auf, und fällt durch Schwefelsäure schwefelsaure Baryterde aus der Auflösung.

Beim Glühen des Chlorcalciums hat man darauf zu sehen, dass dasselbe möglichst ohne Zutritt der Luft geschieht. Das beim Zutritt der Luft stark geglühte Chlorcalcium enthält immer etwas reine Kalkerde. Es ist daher gut, die geglühten Chlormetalle vor der Behandlung mit Alkohol mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu betröpfeln.

Die eben beschriebene Methode, Kalkerde von der Baryterde zu trennen, giebt, wenn sie auch mit grofser Sorgfalt ausgeführt wird, deshalb kein sehr genaues Resultat, weil das Chlorbaryum, selbst wenn es von seinem Krystallisationswasser befreit worden, nicht durchaus unauflöslich im absoluten Alkohol ist.

Eine zweite Methode der Trennung ist die, die beiden Erden als salpetersaure Salze vermittelst absoluten Alkohols zu scheiden, in welchem die salpetersaure Baryterde unauflöslich,

die salpetersaure Kalkerde hingegen auflöslich ist. Man verfährt hierbei auf eine ähnliche Art, wie bei der Scheidung der Kalkerde von der Strontianerde (S. 27).

Man hat indessen noch eine andere Methode, Kalkerde von Baryterde zu trennen, die ein genaueres Resultat giebt, und jenen um so mehr vorzuziehen ist, als es dabei ganz gleichgültig bleibt, in welchen Säuren die beiden Erdarten aufgelöst sind, und ob neben diesen noch alkalische Salze zugegen sind oder nicht.

Sie besteht darin, dass man die Flüssigkeit, in welcher die Erdarten aufgelöst sind, mit vielem Wasser verdünnt, und dann so lange mit Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Es wird schwefelsaure Baryterde gefällt; die schwefelsaure Kalkerde hingegen, die im Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwerlöslich ist, bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung hinreichend mit Wasser verdünnt worden war. War dies nicht geschehen, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde mehr oder weniger schwefelsaure Kalkerde. Nachdem die Flüssigkeit erwärmt worden ist, und der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, wird derselbe filtrirt und vollkommen mit Wasser ausgewaschen. Das Auswaschen dauert wegen der Schwerlöslichkeit der schwefelsauren Kalkerde sehr lange, wenn viel von derselben im Niederschlage enthalten war. Es ist kaum nöthig, warmes Wasser zum Aussüfsen anzuwenden, da die schwefelsaure Kalkerde im heifsen Wasser nicht leichter auflöslich ist, als im kalten. Nach dem vollständigen Aussüfsen wird das Gewicht der schwefelsauren Baryterde bestimmt; dann sättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde. Sie wird hierauf so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Wenn man auf diese Weise Baryterde von der Kalkerde trennt, so kann die Flüssigkeit, aus welcher man durch Schwefelsäure die Baryterde fällt, sauer sein, da die schwefelsaure Baryterde in allen verdünnten Säuren unauflöslich ist. Es ist sogar vortheilhaft, die Flüssigkeit, wenn sie neutral ist, durch Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen, da die schwefelsaure Kalkerde in einer sauren Flüssigkeit auflöslicher ist, als in einer neutralen. Die Auflösung darf hingegen nicht freies Ammoniak enthalten, weil sich sonst aus derselben beim Zutritt der Luft nach und nach besonders an den Wänden des Gefäfses kohlensaure Kalkerde absetzen würde, wodurch das Gewicht der schwefelsauren Baryterde vermehrt werden könnte, wenn diese noch nicht von der schwefel-

sauren Kalkerdeauflösung abfiltrirt war. Enthält daher eine solche Auflösung freies Ammoniak, so muss dieses durch eine Säure übersättigt werden.

Sind die beiden Erden an Phosphorsäure gebunden, so können dieselben, wenn sie in einer sauren Flüssigkeit enthalten sind, auch auf die beschriebene Weise geschieden werden. Man bestimmt die Baryterde als schwefelsaure; die filtrirte Flüssigkeit muss darauf durch Abdampfen sehr concentrirt und aus derselben durch einen hinreichenden Zusatz von Alkohol die schwefelsaure Kalkerde gefällt werden, welche mit Spiritus ausgesüfst wird. — Diese Methode der Bestimmung der Kalkerde findet natürlich keine Anwendung, wenn in der Auflösung, aufser der schwefelsauren Kalkerde, noch andere Salze enthalten sind, die in Alkohol nicht auflöslich sind.

Ist übrigens die Menge der Kalkerde, die von der Baryterde geschieden werden soll, sehr bedeutend so ist die beschriebene Methode der Trennung in so fern unangenehm, als viele Zeit erforderlich ist, um die schwefelsaure Baryterde vollkommen auszuwaschen.

Trennung der Kalkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Hat man Kalkerde von Strontian- und Baryterde zu trennen, so verfährt man oft auf folgende Weise: Man fällt sie alle gemeinschaftlich durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas reines Ammoniak beigemischt ist, unter Erwärmung, als kohlensaure Erden; diese löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, dampft die Auflösung bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse; hierauf behandelt man sie mit absolutem Alkohol, der Chlorbaryum unaufgelöst zurücklässt, während Chlorstrontium und Chlorcalcium aufgelöst werden. Man vermischt nun die alkoholische Auflösung mit Wasser, und verdampft bei gelinder Hitze den Alkohol; darauf setzt man zu der Flüssigkeit Salpetersäure, dampft sie bis zur Trockniss ab, und bemüht sich auf diese Weise, salpetersaure Salze zu erhalten, die man auf die Weise trennt, wie es oben angegeben ist.

Besser ist es indessen, aus der Flüssigkeit, welche die drei Erden aufgelöst enthält, zuerst die Baryterde durch Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen, und dann die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu versetzen, sie bis zur Trockniss abzudampfen und die trockne Masse zu glühen, wodurch man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaure Kalkerde erhält. Diese werden in einem Platintiegel mit der dreifachen Menge ihres

Gewichtes an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali gemengt und damit geschmolzen. Die geschmolzene Masse übergiefst man nun mit Wasser, und erhält einen unlöslichen Rückstand, der aus kohlensaurer Strontianerde und kohlensaurer Kalkerde besteht. Um diese beiden von einander zu scheiden, verfährt man so, wie es S. 27 gezeigt worden ist.

Man kann auch die drei Erden gleich Anfangs in salpetersaure Salze verwandeln, und trennt salpetersaure Baryterde und Strontianerde von der salpetersauren Kalkerde durch wasserfreien Alkohol. Erstere beiden werden in ihrer wässrigen Auflösung darauf vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure geschieden.

Trennung der Kalkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Kalkerde von den drei feuerbeständigen Alkalien ist leicht. Man fällt die Kalkerde aus der Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak, und dampft die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss ab; darauf wird die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel geglüht und gewogen. Man behält so das feuerbeständige Alkali mit der Säure vereinigt zurück, mit welcher es in der Flüssigkeit verbunden gewesen war, wenn nämlich beide eine Verbindung geben, die nicht durch die Hitze zersetzt wird. War z. B. Kalkerde und Alkali in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so erhält man Chlorkalium, Chlornatrium u. s. w. Die ammoniakalischen Salze, die in der Flüssigkeit gelöst waren, wie z. B. Chlorammonium oder das überschüssig hinzugesetzte oxalsaure Ammoniak, werden durch's Glühen zerstört oder verflüchtigt. Es ist indessen schon oben S. 7 angeführt worden, dass die alkalischen Chlormetalle durch letzteres Salz beim Glühen etwas zersetzt werden können. Besondere Vorsicht hat man anzuwenden, wenn die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak aus einer Flüssigkeit gefällt worden ist, die Schwefelsäure oder schwefelsaures Ammoniak enthält.

---

# VII. Magnesium.

Bestimmung des Magnesiums und der Talkerde. — Die quantitative Ausscheidung der Talkerde ist oft mit vielen Schwierigkeiten verknüpft; sie kann häufig nicht so genau

bestimmt werden, wie die anderen bis jetzt abgehandelten Substanzen.

Ist Talkerde in einer Flüssigkeit enthalten, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und enthält dieselbe, aufser der Talkerde, keine anderen feuerbeständigen Bestandtheile, so dampft man sie bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel, wodurch alle ammoniakalischen Salze verjagt werden, wenn dieselben in der Flüssigkeit enthalten sind. Darauf übergiefst man die geglühte Masse sehr vorsichtig mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, dampft das Ganze bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse ein wenig, um die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure zu verjagen. Der Rückstand wird gewogen; er besteht jetzt aus neutraler schwefelsaurer Talkerde, aus deren Gewicht man den Talkerdegehalt berechnen kann. War schon vorher Schwefelsäure in der Flüssigkeit, so ist es natürlich nicht nöthig, die trockne Masse nach dem ersten Glühen mit Schwefelsäure zu übersättigen. Nie muss man aber, wenn ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit enthalten sind, die Schwefelsäure eher hinzusetzen, als bis jene verjagt worden sind, weil sonst viel schwefelsaures Ammoniak erzeugt werden würde, das, ohne einen Verlust im Rückstande zu veranlassen, schwer zu verjagen ist, da es vor der Verflüchtigung schmilzt und dabei sehr spritzt.

Beim Glühen der schwefelsauren Talkerde darf übrigens keine zu starke Hitze angewandt werden, da das Salz in diesem Falle etwas Schwefelsäure verlieren kann.

Hat man zu viel überschüssige Schwefelsäure hinzugefügt, so muss diese, wie bei der Bestimmung der schwefelsauren Alkalien, zuerst in einer Platinschale und nicht im Platintiegel verjagt werden (S. 3).

Sind neben der Talkerde noch andere feuerbeständige Bestandtheile, wie z. B. Kalisalze, in der Flüssigkeit, und soll darin allein die Talkerde quantitativ bestimmt werden, so fällt man sie häufig durch eine Auflösung von kohlensaurem Kali als kohlensaure Talkerde. Diese Methode, die besonders früher allgemein angewandt wurde, und auch noch in einigen Fällen angewandt werden muss, hat einige Schwierigkeiten. Da die neutrale kohlensaure Talkerde, die durch neutrales kohlensaures Kali gefällt werden müsste, durch's Wasser so zersetzt wird, dass dabei zweifach-kohlensaure Talkerde, welche im Wasser auflöslich ist,

gebildet wird, so muss man, um dies zu vermeiden, die talkerdehaltige Auflösung mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali längere Zeit hindurch, am besten in einer möglichst geräumigen Platinschale, kochen, die gefällte kohlensaure Talkerde filtriren und mit heifsem Wasser aussüfsen. Das Aussüfsen muss wo möglich nicht unterbrochen werden, auch darf man es nicht zu lange fortsetzen, weil die kohlensaure Talkerde im Wasser nicht durchaus unauflöslich ist; doch löst sie sich in heifsem Wasser schwerer als in kaltem auf, weshalb man das Wasser zum Aussüfsen so heifs wie nur immer möglich anwenden muss. Nachdem man nun so lange ausgesüfst hat, dass einige Tropfen des Aussüfsungswassers, auf Platinblech abgedunstet, nur eine geringe Haut zurücklassen, wird die kohlensaure Talkerde getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen verliert sie ihre Kohlensäure; man darf es daher nicht zu früh unterbrechen.

Da aber etwas Talkerde aufgelöst bleiben könnte, wenn das Kochen nicht lange genug fortgesetzt worden ist, so ist es gut, nach dem Kochen die von der kohlensauren Talkerde abfiltrirte Flüssigkeit in einer Porcellanschale, oder da diese, wenn man in ihr eine Auflösung von kohlensaurem Alkali kocht, immer etwas angegriffen wird, besser in einer Platinschale bei starker Hitze bis zur Trockniss abzudampfen. Hierbei muss, um einen Verlust durch Spritzen zu vermeiden, vorzüglich zuletzt die Masse umgerührt werden. Die trockne Masse wird mit kochendem Wasser übergossen, wobei oft noch eine kleine Menge kohlensaurer Talkerde ungelöst zurückbleibt, welche auf einem kleinen Filtrum filtrirt und mit heifsem Wasser ausgesüfst werden muss.

Wenn die kohlensaure Talkerde durch's Kochen gefällt worden ist, so enthält die davon getrennte Flüssigkeit mit dem Ueberschusse des darin enthaltenen kohlensauren Kali's gewöhnlich noch kleine Antheile von kohlensaurer Talkerde, und muss deshalb zur Trockniss abgedampft werden; daher ist es nicht nöthig, die ganze Flüssigkeit nach dem Kochen zu filtriren, sondern man braucht blofs die kohlensaure Talkerde sich absetzen zu lassen, und die noch heifse Flüssigkeit davon abzugiefsen. Die kohlensaure Talkerde wird dann mit heifsem Wasser übergossen, filtrirt und ausgesüfst. Die abgegossene Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser werden dann rasch zur Trockniss abgedampft.

Bei dem Fällen der Talkerde durch kohlensaures Kali müs-

sen mehrere Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, durch deren Vernachlässigung gewöhnlich sehr grofse Fehler entstehen und höchst unrichtige Resultate erhalten werden. Es ist besonders zu bemerken, dass zum Fällen der Talkerde vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Kali, und vorzüglich beim Eindampfen der Flüssigkeit bis zur Trockniss, nicht eine gelinde Hitze angewandt werden darf, sondern möglichst Kochhitze, wobei zwar einerseits ein geringes Spritzen schwer vermieden werden kann, andererseits aber ein Verlust durch Efflorescenz der Salze nicht leicht zu besorgen ist, welcher vorzüglich nur stattfindet, wenn man eine salzhaltige Flüssigkeit bei gelinder Hitze eindampft. Bei gelinder Hitze bildet sich ferner eine sehr schwerlösliche Verbindung von kohlensaurer Talkerde und kohlensaurem Kali, wodurch das Gewicht der ersteren sehr vermehrt wird, obgleich die Verbindung im Waschwasser sich in bedeutender Menge auflöst. Durch's Glühen wird diese Verbindung zersetzt, indem die Talkerde dadurch ihre Kohlensäure verliert, und Wasser löst aus der geglühten Masse kohlensaures Kali, mit Hinterlassung von Talkerde, auf. Es ist daher immer nothwendig, die geglühte Talkerde nach dem Wägen, um sie auf Reinheit zu prüfen, mit Wasser zu behandeln. Nimmt dieses viel kohlensaures Kali auf, so muss die Talkerde, nach Aussüfsung mit heifsem Wasser, noch einmal geglüht und gewogen werden.

Hat man sich von der Abwesenheit des Kali's in der Talkerde überzeugt, so muss man sie nach dem Wägen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen. Ist die Talkerde durch kohlensaures Kali gefällt worden, so bleibt nach der Auflösung in der Säure gewöhnlich eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst, welche man filtriren, aussüfsen, glühen, ihrem Gewichte nach bestimmen, und dasselbe von dem der Talkerde abziehen muss, um die richtige Menge der letzteren zu erhalten. Dieser Gehalt an Kieselsäure in der Talkerde rührt in fast allen Fällen vom kohlensauren Kali her, welches sehr schwer vollkommen rein von Kieselsäure zu erhalten ist.

Sind in der talkerdehaltigen Flüssigkeit bedeutende Mengen von Chlorammonium oder von anderen ammoniakalischen Salzen, so wird durch kohlensaures Kali die ganze Menge der Talkerde erst dann gefällt, wenn durch das kohlensaure Kali die ammoniakalischen Salze zersetzt worden sind. Dies geschieht aber erst vollständig, wenn ein Uebermaafs von kohlensaurem Kali hinzugesetzt, das Ganze bis zur Zersetzung der am-

moniakalischen Salze anhaltend erwärmt und dann gekocht wird. Oft aber täuschen sich Ungeübte in der Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Kali's. Um zu sehen, ob man die hinreichende Menge desselben zu der talkerdehaltigen Flüssigkeit hinzugethan hat, erhitzt man die Flüssigkeit so lange, bis sie während des Erwärmens keinen Ammoniakgeruch mehr entwickelt; darauf fügt man wiederum etwas kohlensaures Kali hinzu und entsteht dadurch in der Wärme ein neuer Ammoniakgeruch, so war noch nicht die hinreichende Menge von kohlensaurem Kali vorhanden; man muss darauf wiederum so lange erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und dann wiederum kohlensaures Kali hinzufügen, um zu sehen, ob eine neue Entwickelung von Ammoniak dadurch stattfindet. Wird die von der kohlensauren Talkerde abgegossene Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft, und die abgedampfte Masse mit Wasser übergossen, so muss dieses das geröthete Lackmuspapier sehr stark bläuen. Bleibt die Farbe desselben unverändert, so ist dies ein Beweis, dass man zur Zersetzung der ammoniakalischen Salze nicht die gehörige Menge des kohlensauren Kali's hinzugefügt habe, und dass ein neuer Zusatz desselben nothwendig ist, um alle Talkerde aus der Flüssigkeit zu scheiden.

Bei Gegenwart von einer grofsen Menge von ammoniakalischen Salzen ist das Kochen der Auflösung mit einem Zusatz von kohlensaurem Kali in so fern unangenehm, als durch das gasförmig entweichende kohlensaure Ammoniak ein Spritzen entsteht, so dass etwas von der Flüssigkeit verloren gehen kann, wenn das Abdampfen nicht in einer sehr geräumigen Platinschale geschieht.

Man hat früher bei diesen Untersuchungen, nachdem man durch's Kochen mit kohlensaurem Kali die Talkerde gefällt hatte, das Ganze, ohne erst die Talkerde zu trennen, bis zur Trockniss abgedampft, dann die trockne Masse mit heifsem Wasser übergossen, und nun die ungelöste kohlensaure Talkerde filtrirt. Diese Methode ist indessen, nach von Bonsdorf, nicht so gut, wie die so eben beschriebene. Es scheint sich nämlich das oben erwähnte Doppelsalz von kohlensaurer Kali-Talkerde auch bei einer gewissen Temperatur in der eintrocknenden Masse durch Einwirkung des überschüssigen kohlensauren Kali's auf die gefällte kohlensaure Talkerde zu bilden.

Statt des kohlensauren Kali's kann man sich in allen Fällen des reinen Kalihydrats bedienen, welches sogar die Talkerde

besser niederschlägt als das kohlensaure Kali. Man erhält aber dann reine Talkerde, die im Wasser leichter löslich ist, als die kohlensaure, obgleich sie auch, wie diese, vom kochenden Wasser schwerer gelöst wird, als vom kalten.

Das kohlensaure Natron kann man nur mit großer Vorsicht statt des kohlensauren Kali's anwenden; denn die kohlensaure Talkerde bildet mit dem kohlensauren Natron weit leichter ein Doppelsalz, welches durch Kochen nicht zersetzt wird, als mit dem kohlensauren Kali. Aber v. Bonsdorf (Poggendorff's Annal., Bd. XVIII. S. 128.) hat gezeigt, dass das kohlensaure Natron, unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln, die Talkerde eben so vollständig fällt, wie das kohlensaure Kali. Es ist indessen nicht zu läugnen, dass die erwähnten Vorsichtsmaafsregeln bei Anwendung von kohlensaurem Natron noch sorgfältiger beachtet werden müssen, als bei Anwendung von kohlensaurem Kali, da die Neigung des kohlensauren Natrons, mit der kohlensauren Talkerde eine schwerlösliche Doppelverbindung zu bilden, weit gröfser ist, als die des kohlensauren Kali's. Andererseits hat die Anwendung des kohlensauren Natrons den Vortheil, dass, da dasselbe gewöhnlich frei von Kieselsäure ist, diese nicht die gefällte Talkerde verunreinigt. Sie löst sich daher, wenn man sie durch kohlensaures Natron gefällt hat, nach dem Glühen gewöhnlich ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, selbst wenn man sie aus kieselsäurehaltigen Substanzen abgeschieden hat.

Während man sich der Methode, die Magnesia durch kohlensaure Alkalien zu fällen, früher allgemein bediente, ist dieselbe durch eine zweite verdrängt worden. Diese besteht darin, sie durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatz von Ammoniak niederzuschlagen. Es ist zwar ziemlich gleichgültig, ob man dazu reines oder kohlensaures Ammoniak anwendet, aber ersteres ist vorzuziehen. Dieser Methode bedient man sich jetzt allgemein; denn sie ist weit leichter ausführbar, als die oben beschriebene, und giebt dabei genauere Resultate. Nach der Fällung lässt man das Ganze an einem erwärmten Orte längere Zeit, wenigstens zwölf Stunden hindurch, stehen. Es bildet sich dann ein Niederschlag von basisch-phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde, die sich erst nach längerer Zeit vollkommen absetzt, und zwar oft als ein etwas krystallinischer Niederschlag, wenn in den Auflösungen eine grofse Menge von ammoniakalischen Salzen enthalten war, und besonders bei Anwendung von koh-

lensaurem Ammoniak. Dieser Niederschlag wird nicht mit reinem Wasser ausgesüfst, sondern mit Wasser, zu welchem etwas Ammoniak hinzugefügt worden ist. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis einige Tropfen des Waschwassers auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen. Der Niederschlag ist zwar im reinen Wasser etwas auflöslich, aber im ammoniakalischen Wasser, wie Fresenius gezeigt hat, unlöslich; auch bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen.

Bei der Fällung der Magnesia nach dieser Methode ist es nothwendig, dass man zu der Auflösung erst eine hinreichende Menge von phosphorsaurem Natron setzt, und dann erst Ammoniak. Hat man letzteres zuerst, oder nach einem zu geringen Zusatz von phosphorsaurem Natron eine bedeutende Menge von Ammoniak hinzugefügt, so könnte, besonders bei Abwesenheit einer gröfseren Menge ammoniakalischer Salze mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch Magnesiahydrat gefällt werden, und der geglühte Niederschlag würde mehr Magnesia enthalten, als in dem zwei-basischen phosphorsauren Salze der Berechnung nach enthalten sein kann.

Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, wodurch er seinen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert, und sich in zwei-basische phosphorsaure (pyrophosphorsaure) Talkerde verwandelt. Beim Glühen des Niederschlages zeigt sich oft eine Feuererscheinung. Das verkohlte Filtrum ist etwas schwer vollkommen einzuäschern. Man berechnet den Gehalt an Talkerde aus der erhaltenen phosphorsauren Talkerde.

Diese Methode wurde früher bei genaueren Analysen deshalb nicht angewandt, weil man die Unlöslichkeit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in ammoniakalischem Wasser nicht kannte. Man erhält aber dadurch genauere Resultate, als durch die zuerst beschriebene Methode, und sie ist in allen Fällen anzuwenden, wenn die Gegenwart von phosphorsaurem Natron in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nicht nachtheilig ist, und wenn auch die erhaltene Magnesia nicht noch auf andere Basen untersucht werden soll, in welchem Falle die Gegenwart von Phosphorsäure unbequem ist.

Trennung der Talkerde von der Kalkerde. — Die Trennung der Kalkerde von der Talkerde, welche beide sehr häufig zusammen vorkommen, geschieht nach mehreren Methoden, unter denen die folgende am häufigsten angewandt wird und die besten Resultate giebt. Sind in der Flüssigkeit, die Kalk-

erde und Talkerde enthält, aufserdem noch Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthalten, was sehr häufig der Fall ist, so verdünnt man dieselbe gehörig mit Wasser, und setzt dann reines Ammoniak, jedoch im möglichst kleinsten Ueberschuss, hinzu. Sind keine ammoniakalischen Salze in der Flüssigkeit vorhanden, so setzt man eine Auflösung von Chlorammonium hinzu; jedoch wenn die Flüssigkeit sauer ist, so hat man auch dies nicht nöthig, da durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Es entsteht dann durch Ammoniak kein Niederschlag, wenn ammoniakalische Salze in gehöriger Menge vorhanden waren; entsteht aber doch ein geringer Niederschlag, aus Mangel einer hinreichenden Menge eines ammoniakalischen Salzes, so löst man ihn durch eine Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, auf, und übersättigt die Flüssigkeit von Neuem mit Ammoniak, wodurch nun kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die Kalkerde wird darauf durch Oxalsäure, oxalsaures Ammoniak oder Kleesalz aus der Flüssigkeit auf die Weise gefällt, wie es S. 25 gelehrt worden ist. Die Talkerde wird dadurch nicht gefällt, weil die Gegenwart von ammoniakalischen Salzen es verhindert, obgleich die oxalsaure Talkerde für sich im Wasser so gut wie unauflöslich ist. Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit Ammoniak, oder auch durch kohlensaures Kali gefällt.

Ungeübte begehen bei Anwendung dieser Methode dadurch häufig einen Fehler, dass sie durch einen nicht hinreichenden Zusatz des oxalsauren Salzes die Kalkerde oft nicht vollständig fällen. Man muss deswegen vor der Fällung der Magnesia durch phosphorsaures Natron die Flüssigkeit durch Hinzufügung von oxalsaurem Salze prüfen, ob alle Kalkerde vollständig gefällt ist.

Eine andere Methode ist von R. Phillips und Cooper angegeben, deren man sich besonders bedienen kann, wenn man beide Erden im schwefelsauren oder auch im kohlensauren Zustande zur Untersuchung anwenden muss. Die kohlensauren Erden übersättigt man vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, dampft Alles bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel schwach, um die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen. Sind in einer Auflösung hingegen, aufser der Kalkerde und Talkerde, keine feuerbeständigen Bestandtheile enthalten, und sind diese Erden an Säuren

gebunden, die durch Schwefelsäure verjagt werden können, so dampft man sie bis zur Trockniss ab, glüht, wenn ammoniakalische Salze vorhanden sind, um diese zu verflüchtigen, die trockne Masse, behandelt sie dann mit Schwefelsäure und glüht sie wieder, um den Ueberschuss der Schwefelsäure zu verjagen. Die geglühete Masse wird gewogen und mit einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde digerirt. Diese löst nur die schwefelfelsaure Talkerde auf, und lässt die schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurück, die mit der gesättigten Auflösung der schwefelsauren Kalkerde so lange ausgesüfst wird, bis es wahrscheinlich ist, dass sie keine schwefelsaure Talkerde mehr enthalte. Man legt den Niederschlag mit dem Filtrum auf vieles Löschpapier, damit dieses möglichst viel von der Flüssigkeit aufsauge. Die rückständige schwefelsaure Kalkerde wird geglüht und gewogen; durch den Gewichtsunterschied findet man dann die Menge der schwefelsauren Talkerde, und berechnet aus den schwefelsauren Salzen die Menge der in ihnen enthaltenen Erden. Diese Methode, die in einzelnen Fällen vortheilhaft angewendet werden kann, ist in so fern unsicherer, als die zuerst angegebene, da man nicht wissen kann, wann alle schwefelsaure Kalkerde ausgewaschen ist; auch bleibt das Filtrum der schwefelsauren Kalkerde, getränkt mit einer Auflösung derselben, zurück, wodurch das Gewicht derselben nothwendig um etwas vermehrt werden muss. Sie wird deshalb nur selten angewandt.

Eine dritte Methode, die Talkerde von der Kalkerde zu trennen, besteht darin, dass man beide in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, zu der sauren Auflösung Schwefelsäure, und darauf so viel Alkohol hinzusetzt, dass dieselbe dadurch bis zur Stärke eines sehr schwachen Spiritus verdünnt wird. Die gebildete schwefelsaure Kalkerde, welche in demselben ganz unauflöslich ist, wird mit schwachem Spiritus, der schwefelsaure Talkerde nicht fällen, aber auch schwefelsaure Kalkerde nicht auflösen kann, ausgesüfst. Die von der schwefelsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird längere Zeit erwärmt, um den Alkohol durch schwache Erhitzung zu verjagen, und darauf aus derselben die Talkerde gefällt. Waren beide Erden in einer sehr verdünnten Flüssigkeit enthalten, so muss dieselbe durch Abdampfen so weit concentrirt werden, dass hinzugesetzter Alkohol damit schwachen Spiritus bildet. Die Flüssigkeit darf indessen, nach dem Zusetzen von Schwefelsäure, aufser der schwefelsauren Kalkerde, keine anderen Substanzen enthalten, die in

Spiritus unauflöslich sind. — Diese Methode, die bei Mangel an Vorsicht leicht ungenaue Resultate geben kann, ist besonders anwendbar, wenn die beiden zu trennenden Erden an Phosphorsäure gebunden sind, oder Phosphorsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, in welcher sie aufgelöst sind. In diesem Falle muss, nach der Trennung der schwefelsauren Kalkerde und Entfernung des Alkohols, die Talkerde als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt werden.

Eine andere Methode, welche Döbereiner (Journ. für pr. Chemie, S. 485) angegeben hat, besteht darin, dass man die chlorwasserstoffsaure Auflösung beider Erden zur Trockniss abdampft, und den trocknen Rückstand in einem Platintiegel erhitzt, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Dann setzt man kleine Mengen chlorsauren Kali's nach und nach hinzu, und glüht so lange, bis keine Spur von Chlorgas sich mehr entwickelt. Aus der rückständigen Masse löst Wasser Chlorcalcium auf, und hinterlässt Talkerde ungelöst.

Nach L. Thompson werden beide Erden im kohlensauren Zustande in einer Glasröhre in einem Strome von Chlorgas erhitzt. Man erhält Chlorcalcium und Talkerde, welche man durch Wasser von einander trennt.

Trennung der Talkerde von der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Strontianerde und besonders die der Baryterde von der Talkerde ist mit keiner Schwierigkeit verbunden. Sind sie in einer Flüssigkeit enthalten, so schlägt man die Strontianerde und die Baryterde als schwefelsaure Strontianerde und Baryterde nieder, worauf man aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde entweder als schwefelsaure bestimmt, oder sie durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatz von Ammoniak, oder auch durch kohlensaures Kali auf die Weise niederschlägt, wie es oben angegeben worden ist. — Da die schwefelsaure Strontianerde nicht so vollkommen unlöslich im Wasser ist, wie die schwefelsaure Baryterde; so wird auf diese Weise die Baryterde weit besser von der Talkerde getrennt, als die Strontianerde.

Trennung der Talkerde von den Alkalien. — Die Trennung der Talkerde von den feuerbeständigen Alkalien ist etwas schwierig. Man verwandelt die Talkerde und das feuerbeständige Alkali in schwefelsaure Salze, was sehr leicht geschehen kann. Sind das Alkali und die Talkerde in einer Flüssigkeit aufgelöst, die keine Schwefelsäure, aber ammoniakalische

Salze enthält, so wird die Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, bis zur Verjagung der ammoniakalischen Salze geglüht, und dann die geglühte Masse mit Schwefelsäure behandelt. Setzt man vor der Entfernung der ammoniakalischen Salze Schwefelsäure zur Flüssigkeit, so entsteht zu viel schwefelsaures Ammoniak, dessen Verjagung durchs Glühen fast immer mit Verlust an der rückständigen Masse verknüpft ist. Das schwefelsaure Alkali und die schwefelsaure Talkerde werden zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure schwach geglüht. Um das zweifach-schwefelsaure Alkali vollständig in neutrales schwefelsaures Alkali zu verwandeln, wird darauf die Masse mit etwas kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt, wie es S. 3 gezeigt worden ist.

Die neutralen schwefelsauren Salze des Alkali's und der Talkerde werden gewogen und in Wasser aufgelöst; zu der Auflösung setzt man so lange eine Auflösung von essigsaurer Baryterde, die vollkommen frei von Chlorbaryum sein muss, hinzu, bis alle Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt worden ist. Man erwärmt dann das Ganze, filtrirt die schwefelsaure Baryterde, dampft die abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse in einer Platinschale. Hierdurch verwandeln sich die essigsauren Salze in kohlensaure Salze, und die kohlensaure Talkerde verliert ihre Kohlensäure ganz oder zum Theil, je nachdem das Glühen stärker oder schwächer gewesen ist. Die geglühte Masse wird mit heifsem Wasser übergossen. Es wird dadurch nur das kohlensaure Alkali aufgelöst, und kohlensaure Baryterde und Talkerde bleiben ungelöst zurück. Man filtrirt die Auflösung des kohlensauren Alkali's von dem Rückstande ab, und süfst diesen aus. Das Aussüfsen mit heifsem Wasser darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sowohl kohlensaure Baryterde, als auch Talkerde nicht durchaus unauflöslich im Wasser sind. Die alkalische Auflösung wird bis zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse geglüht, gewogen und in Chlormetall oder in schwefelsaures Alkali verwandelt, weil es dann besser gewogen werden kann.

Die vom Wasser ungelöst zurückgebliebene kohlensaure Baryterde und Talkerde löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt die Baryterde durch Schwefelsäure aus der Auflösung; darauf filtrirt man die schwefelsaure Baryterde ab und verdampft die Flüssigkeit bis zur Trockniss. Die erhaltene trockne Masse wird geglüht und gewogen; sie besteht blofs aus schwefelsaurer

Talkerde. Rechnet man nun das Gewicht des Alkali's im schwefelsauren Zustande zu dem der schwefelsauren Talkerde hinzu, so muss diese Summe mit dem Gewichte übereinstimmen, das man vor der Trennung beider erhalten hat.

Man darf nicht unmittelbar die ungelöst zurückgebliebene kohlensaure Baryterde und Talkerde mit Schwefelsäure übergießen, denn selbst, wenn man dieselbe im verdünnten Zustande anwendet, werden beide Erden nur schwer in schwefelsaure Salze verwandelt. Eine Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist daher nothwendig.

Uebrigens lassen sich auf diese Weise besser Kali und Natron als Lithion von der Talkerde trennen, weil das kohlensaure Lithion sehr schwer auflöslich im Wasser ist.

Liebig (Annalen der Pharmacie, Bd. XI. S. 255) hat zur Trennung der Talkerde vom Kali und Natron eine andere Methode vorgeschlagen. Man verbindet die Basen mit Schwefelsäure, macht die Lösung neutral und fällt sie mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, wodurch alles Kali oder Natron von der Talkerde abgeschieden wird. Erstere bleiben als Schwefelkalium oder Schwefelnatrium gemengt mit dem überschüssig zugesetzten Schwefelbaryum in der Auflösung. Diese wird durch Schwefelsäure zersetzt, die schwefelsaure Baryterde abfiltrirt, und aus der davon getrennten Flüssigkeit das schwefelsaure Alkali durch Abdampfen erhalten. — Aus der durch Schwefelbaryum erzeugten Fällung wird die Talkerde durch eine Säure, am besten durch Schwefelsäure ausgezogen, und durch Filtriren von der schwefelsauren Baryterde getrennt. Die Talkerde kann sodann als schwefelsaure Talkerde bestimmt werden.

Zum Fällen nimmt man krystallisirtes und mit kaltem Wasser abgewaschenes Schwefelbaryum, so wie es sich aus einer gewöhnlichen heifsen Auflösung eines stark geglühten Gemenges von schwefelsaurer Baryterde mit Kohle absetzt.

Die Anwendung des Baryterdehydrats statt des Schwefelbaryums giebt dasselbe Resultat.

Die Trennung der feuerbeständigen Alkalien von der Talkerde hat weniger Schwierigkeiten, wenn diese Basen an Salpetersäure gebunden sind. Man erhitzt die salpetersauren Salze, was in einem Platintiegel ohne Gefahr geschehen kann, wenn nach der ersten Einwirkung der Hitze zu der geglühten Masse etwas trocknes kohlensaures Ammoniak gesetzt und das Ganze vorsichtig stark geglüht wird. Nach vollendeter Einwirkung der

Hitze behandelt man den Rückstand mit Wasser, das die Alkalien als kohlensaure Salze auflöst und die Talkerde ungelöst zurücklässt.

Auch wenn die Alkalien und die Talkerde an Oxalsäure oder an eine organische Säure gebunden sind, ist die Trennung mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da durch das Glühen die Alkalien in kohlensaure Salze verwandelt werden, und sich dann durch Wasser von der Talkerde trennen lassen.

Sind die Alkalien und die Talkerde als Chlormetalle in einer Flüssigkeit enthalten, so hatte man sonst, um beide von einander zu trennen, Alles zur Trockniss abgedampft, und die trockne Masse geglüht, wodurch der gröfste Theil des Chlormagnesiums, durch das Krystallisationswasser desselben, in Talkerde, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, verwandelt wird. Durch Wasser schied man dann das alkalische Chlormetall von der Talkerde.

Diese Methode kann zwar oft bei qualitativen Untersuchungen mit Vortheil angewandt werden, sie giebt indessen bei quantitativen Analysen unrichtige Resultate, indem selbst nach lange anhaltendem Glühen ein nicht unbeträchtlicher Theil des Chlormagnesiums unzersetzt bleibt, und sich mit dem alkalischen Chlormetall in Wasser auflöst. Dies ist auch der Fall, wenn man das stark geglühte Salz mit starkem Weingeist behandelt, der das unzersetzte Chlormagnesium eben so wie das Wasser auflöst, während er die gebildete Talkerde ungelöst zurücklässt.

Wenn man indessen das Gemenge von Chlormagnesium mit dem alkalischen Chlormetall anhaltend in einem kleinen Platintiegel über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht hat, dann ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf das geglühte Salz legt, und dasselbe wiederum stark glüht, so kann man auf diese Weise, wenn man das Glühen mit dem Ammoniaksalze mehrere Male wiederholt, und vor dem Glühen jedesmal das Salz mit einem oder einigen Tropfen Wasser befeuchtet, das Chlormagnesium fast ganz vollständig in Talkerde verwandeln. Behandelt man den geglühten Rückstand, nachdem derselbe durch erneute Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser nicht mehr von seinem Gewichte verloren hat, mit Wasser, so löst dieses das alkalische Chlormetall, und nur eine unwägbare Spur von Talkerde auf. Die Talkerde, welche ungelöst zurückbleibt und nach Auflösung in Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung nur unwägbare Spuren von Chlor

zeigt, wird dem Gewichte nach bestimmt. — Es ist gut, beim Glühen den Deckel auf den Platintiegel zu legen, um so lange als möglich das Gas des kohlensauren Ammoniaks zurückzuhalten, und um den Zutritt der Luft so viel wie möglich zu vermeiden.

Bei Behandlung von einigen Grammen eines Gemenges von Chlormagnesium und einem alkalischen Chlormetall muss die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser ungefähr 8 Mal wiederholt werden. Der unvermeidliche Verlust des alkalischen Chlormetalls beträgt nach dieser Methode noch nicht 1 Procent. — Es versteht sich von selbst, dass in den zu trennenden Chlorverbindungen keine Spur von Schwefelsäure enthalten sein darf.

Obgleich Chlorkalium und Chlornatrium unter Zutritt der Luft beim Glühen etwas flüchtig sind, so sind sie es nicht, wenn man sie in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak und Wasser, so viel als möglich mit Ausschluss der atmosphärischen Luft, glüht. Daher hat man hierbei keinen Verlust von alkalischem Chlormetall zu befürchten.

Chlorlithium lässt sich indessen auf diese Weise nicht ohne Verlust vom Chlormagnesium trennen. Nach Behandlung der auf erwähnte Weise geglühten Masse mit Wasser, erhält man durch dieses nur ungefähr 93 Procent von der wirklichen Menge des Chlorlithiums. Die Ursache davon ist, dass, wenn Chlorlithium zu wiederholten Malen mit kohlensaurem Ammoniak geglüht wird, ein Theil davon in kohlensaures Lithion verwandelt wird, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht mit Sicherheit von der Talkerde getrennt werden kann. Dies ist in einem weit gröfseren Maafse der Fall, als wenn Chlorlithium allein beim Zutritt der Luft lange geglüht wird.

Da Chlorcalcium durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak weit bedeutender als Chlorlithium verändert wird, und sich dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge von kohlensaurer Kalkerde bildet, so können Chlorcalcium und Chlormagnesium von einander nicht auf dieselbe Art, wie letzteres von Chlorkalium und Chlornatrium, getrennt werden.

Berzelius (Jahresbericht von 1840, S. 142) hat folgende Methode vorgeschlagen, die Chlorverbindungen der alkalischen Metalle von der Talkerde zu trennen. Man setzt zu der concentrirten Lösung der Chlorverbindungen Quecksilberoxyd, und trocknet sie damit ein. Das Chlormagnesium verwandelt sich

in Talkerde und Quecksilberchlorid, welches sich mit den alkalischen Chlorüren zu einem Doppelsalze verbindet. Die Masse wird aufs neue aufgelöst, filtrirt, zur Trockniss abgedunstet, und zur Verflüchtigung des Quecksilberchlorids erhitzt, worauf das alkalische Chlormetall zurückbleibt, das seiner Menge nach bestimmt werden kann. Die Talkerde wird wieder erhalten, wenn man darin das ungelöste Quecksilberoxyd unter Glühen verflüchtigt.

---

# VIII. Aluminium.

Bestimmung des Aluminiums und der Thonerde. — Das beste Fällungsmittel der Thonerde aus ihren Auflösungen ist, wie Malaguti und Durocher (Ann. de Chim. et de Phys. 3 série. Bd. XVII. S. 421) zuerst gezeigt haben, das Schwefelammonium. Die Thonerde wird durch dasselbe am vollständigsten gefällt, selbst wenn die Auflösung sehr verdünnt ist, und keine ammoniakalischen Salze in derselben enthalten sind. Bei dieser Fällung wird Schwefelwasserstoffgas frei. Ist die Auflösung sauer, so muss sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt werden.

In sehr vielen Fällen ist man gezwungen, die Thonerde durch reines Ammoniak zu fällen. Dabei sind folgende Vorsichtsregeln zu beachten. Enthält die Auflösung der Thonerde keine freie Säure, ist dieselbe sehr verdünnt, sind ferner in derselben keine ammoniakalischen Salze enthalten, und hat man zur Fällung einen bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak angewandt, so kann eine bedeutende Menge von Thonerde aufgelöst bleiben, so dass der Fehler in der Bestimmung derselben sehr beträchtlich wird. Je geringer das Volum der Flüssigkeit ist, je mehr ammoniakalische Salze vorhanden sind, und je geringer der Ueberschuss des hinzugesetzten Ammoniaks ist, um so vollständiger wird die Thonerde gefällt.

Ist etwas Thonerde durch ein Uebermaafs von Ammoniak aufgelöst worden, so wird sie aus der filtrirten Flüssigkeit abgeschieden, wenn dieselbe längere Zeit erwärmt worden ist, und der Ueberschuss des Ammoniaks sich verflüchtigt hat.

Auch bei Abwesenheit der ammoniakalischen Salze kann Ammoniak die Thonerde oft, aber nicht immer, gänzlich fällen, wenn die Flüssigkeit unter Ausschluss der Luft oder lange aufbewahrt wird. Es setzt sich aber dann nach mehreren Wochen die aufgelöst gewesene Thonerde in einem solchen Zustande der Verdichtung ab, dass sie in Säuren sehr schwer auflöslich ist.

Auch die Auflösung des kohlensauren Ammoniaks wird zur Fällung der Thonerde angewandt, und meistens wird durch dieselbe die Thonerde vollständiger niedergeschlagen, als durch reines Ammoniak, aber nicht so vollkommen wie durch Schwefelammonium. Auch beim Fällen neutraler Auflösungen durch kohlensaures Ammoniak entsteht ein starkes Brausen. Bei Fällung einer Auflösung, die viel freie Säure enthält, kann man dieselbe erst mit reinem Ammoniak neutralisiren, ehe man aus ihr durch kohlensaures Ammoniak die Thonerde niederschlägt.

Die gefällte Thonerde lässt sich schwer aussüfsen und erfordert ein langes Auswaschen, am besten vermittelst warmen Wassers. Der Niederschlag schwindet beim Trocknen aufserordentlich zusammen. Er muss gut getrocknet sein, ehe man ihn glühen kann. Das Glühen muss Anfangs mit Behutsamkeit geschehen, weil die getrocknete Thonerde dabei bisweilen decrepitirt, wodurch ein Verlust verursacht werden kann. Später muss indessen stark geglüht werden, weil die Thonerde erst bei starker Hitze ihren Wassergehalt vollständig verliert. Hat man bedeutende Mengen von Thonerde im Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, so ist das Gewicht derselben schwer zu bestimmen, indem sie während des Wägens bedeutend Wasser anzieht. Je stärker und anhaltender indessen die Thonerde geglüht worden ist, desto weniger ist dies der Fall.

Kohlensaures Kali oder Natron als Fällungsmittel für Thonerde zu benutzen, ist sehr unzweckmäfsig. Beide schlagen zwar die Thonerde ziemlich vollkommen in der Kälte nieder, doch ist es aufserordentlich schwer, ja fast unmöglich, die letzten Spuren des Kali's oder Natrons von der Thonerde durch Auswaschen zu trennen, wodurch man beim Wägen der Thonerde ein etwas gröfseres Gewicht erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Ist man gezwungen gewesen, die Thonerde durch kohlensaures Kali oder Natron niederzuschlagen, so muss man bei genauen quantitativen Analysen die niedergeschlagene und abfiltrirte Thonerde noch

einmal durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, auflösen, die Auflösung mit Ammoniak neutralisiren, und aus ihr, vermittelst Schwefelammonium die Thonerde wieder fällen. — In kochenden, sehr concentrirten Auflösungen von kohlensaurem Kali oder Natron ist die Thonerde in bedeutender Menge auflöslich.

Durch Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali und Natron hingegen lässt sich die Thonerde sehr gut aus ihren Auflösungen fällen, und man bedient sich derselben öfters, um die Thonerde von anderen Basen zu trennen, welche nicht durch jene Auflösungen niedergeschlagen werden.

Die Thonerde kommt in der Natur als Corund in einem solchen Zustande von Dichtigkeit vor, dass sie durch Säuren fast gar nicht angegriffen wird. Auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali oder Natron wird sie nachher in Säuren nicht auflöslich. Von ähnlicher Dichtigkeit ist oft die geglühte Thonerde, welche man bei Analysen erhält; sie ist um so schwerer löslich in Säuren, je länger und heftiger sie geglüht worden ist. Indessen durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem geräumigen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge kann sie leicht und vollständig löslich gemacht werden.

Bei der Untersuchung des Corunds besteht die gröfste Schwierigkeit in der feinen Pulverisirung, ohne welche er durch zweifach-schwefelsaures Kali nicht vollständig aufgelöst wird. Diese kann nur in einem Stahlmörser geschehen. Man darf indessen das erhaltene Pulver in einem Agat- oder Calcedonmörser, oder auf einer Agatplatte durch Präpariren mit Wasser nicht feiner zu reiben suchen, weil es, wegen seiner aufserordentlichen Härte Kieselerde vom Mörser oder von der Platte abreiben kann. Man muss daher das durch den Stahlmörser erhaltene Pulver durch feinen Linon beuteln, und das zurückgebliebene gröbere Pulver wiederum im Stahlmörser behandeln. Da aber das Material, vermöge seiner Härte, auch etwas Eisen vom Stahlmörser abgerieben haben kann, so muss man es mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure digeriren, wodurch das Eisen aufgelöst wird. Man wäscht darauf das Pulver aus und trocknet es. Nach dem Wägen bringt man es in einen geräumigen Platintiegel, und setzt darauf ungefähr die sechsfache Menge seines Gewichts an zweifach-schwefelsaurem Kali hinzu. Es ist nicht nöthig, das Pulver mit dem Salze zu mengen. Man erhitzt vorsichtig über

der Spirituslampe, die Masse steigt oft stark, und bei unvorsichtiger Regierung des Feuers, besonders wenn das Salz sehr feucht gewesen ist, kann die Masse übersteigen. Man schmilzt so lange, bis das Pulver vollständig aufgelöst ist, und das Ganze ruhig fliefst, was bei trocknen Materialien oft schon nach einer Viertelstunde der Fall ist. — Sicherer ist es immer, das zweifach-schwefelsaure Kali erst zu schmelzen, und auf das geschmolzene und erkaltete Salz das Pulver zu bringen, worauf man dann wiederum so lange schmilzt, bis die Masse aufgehört hat, zu schäumen, ruhig fliefst, und das Pulver vollständig aufgelöst ist.

Hat man kein reines zweifach-schwefelsaures Kali zur Hand, so legt man in den Tiegel reines neutrales schwefelsaures Kali, übergiefst dasselbe mit der hinreichenden Menge von reiner concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt das Ganze so lange, bis die geschmolzene Masse ruhig fliefst.

Die Masse lässt sich nach dem Erkalten leicht aus dem Platintiegel nehmen. Man übergiefst sie mit Wasser, in welchem sie sich vollständig auflöst. Nur die geringen Spuren von Kieselsäure bleiben ungelöst; doch finden sich diese nur dann, wenn das Mineral in einem Agatmörser gerieben worden war. — Man fällt aus der Auflösung die Thonerde auf die oben angeführte Art; doch da sie in diesem Falle mit etwas schwefelsaurem Kali verunreinigt sein kann, so thut man wohl, wenn man sie nicht ganz vollkommen aussüfst, was zu viel Zeit erfordern würde, sondern sie im feuchten Zustande in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und aus dieser Auflösung von Neuem fällt.

Auf dieselbe Weise behandelt man die geglühte Thonerde, wenn man sie auflösen will. Man braucht dieselbe indessen nicht zu pulvern, sondern man legt sie, so wie man sie nach dem Glühen erhalten hat, auf das geschmolzene zweifach-schwefelsaure Kali, und löst sie in demselben durch Schmelzen auf.

Trennung der Thonerde von der Talkerde. — Um Thonerde von Talkerde zu trennen, hat man mehrere Methoden. Man setzt zu der Auflösung beider so viel von einer Auflösung von Chlorammonium, als hinreichend ist, um die Talkerde durch Ammoniak unfällbar zu machen. Dann fällt man die Thonerde durch reines oder durch kohlensaures Ammoniak, oder durch Schwefelammonium. Ist die Auflösung beider Erden sauer, so ist es nicht nöthig, zu derselben Chlorammonium hinzuzufügen, weil durch die Sättigung der Säure mit Ammoniak

genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht, um die Talkerde, nach dem Zusatze von Ammoniak, aufgelöst zu erhalten.

Die Thonerde wird abfiltrirt und ausgesüfst. Wenn sie durch Ammoniak gefällt worden ist, so ist es nicht nöthig, sie ganz vollkommen auszusüfsen, da sie noch nicht ganz rein ist, sondern noch eine gewisse Menge Talkerde enthält. Selbst wenn man vorher zur Flüssigkeit eine sehr grofse Menge von Chlorammonium gesetzt hat, kann man, wenn man sich des Ammoniaks bedient, die Fällung einer gewissen Menge Talkerde, die aus chemischer Verwandtschaft zur Thonerde mit derselben gemeinschaftlich niederfällt, nicht vermeiden.

Hat man den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag geglüht, so löst er sich gewöhnlich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf; es bleibt die Talkerde, mit einer gewissen Menge Thonerde verbunden, ungelöst zurück.

Man kann dann die magnesiahaltige Thonerde durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auflösen; besser aber ist es, dieselbe im noch feuchten Zustande mit einer Auflösung von Kalihydrat zu behandeln. Man nimmt mit einem Platin- oder Porcellanspatel von dem feuchten oder halbgetrockneten Niederschlage so viel von dem Filtrum, als möglich ist, ohne es zu zerreifsen; dann macerirt man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure, um noch den kleinen Theil des Niederschlages aufzulösen, der sich nicht vom Filtrum trennen liefs; die saure filtrirte Flüssigkeit vereinigt man mit der vom Filtrum genommenen Thonerde, die sich in derselben auflösen wird. Das mit Säure behandelte Filtrum wird so lange ausgesüfst, bis das Waschwasser nicht mehr sauer ist. — In manchen Fällen, wenn die Thonerde sich nicht ganz vollständig in Säure aufgelöst hat, muss das Filtrum verbrannt werden.

Zu der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure setzt man Kaliauflösung im Uebermaafse hinzu, und erhitzt das Ganze in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale. Die Thonerde löst sich in der Kalilauge auf, während die kleine Menge Talkerde ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung geschieht zwar schon in der Kälte, es ist aber immer besser, Wärme anzuwenden, damit die Trennung vollständiger geschehe. Die kleine Menge Talkerde wird nun filtrirt und ausgesüfst; darauf bringt man sie mit dem feuchten Filtrum in Chlorwasserstoffsäure, worin sie aufgelöst wird. Das Filtrum süfst man gehörig aus, und giefst die Auflösung der kleinen Menge Talkerde zu der

Flüssigkeit, worin die gröfste Menge von Talkerde enthalten ist, die im Anfange von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden war. Durch das Vermischen beider Flüssigkeiten hat man die ganze Menge der Talkerde beisammen; man bestimmt die Menge derselben dann so, wie es bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben worden.

Es muss nun noch die Menge der Thonerde bestimmt werden, die in der Kalilauge aufgelöst ist. Man setzt deshalb zu der Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure, dass die dadurch anfangs sich ausscheidende Thonerde durch ein sehr geringes Uebermaafs der angewandten Säure wieder aufgelöst wird. Aus der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure fällt man die Thonerde durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak oder Schwefelammonium. Diese Methode, die Thonerde aus ihrer Auflösung in Kali zu fällen, ist einer andern weit vorzuziehen, die wohlfeiler ist und gewöhnlich angewandt wird. Sie besteht darin, dass man zu der alkalischen Auflösung der Thonerde eine Auflösung von Chlorammonium setzt; hierdurch wird das Kali in Chlorkalium verwandelt, die Thonerde schlägt sich nieder und Ammoniak wird frei. Aber die grofse Menge des Ammoniaks kann bewirken, dass etwas Thonerde aufgelöst bleibt; auch scheidet sich dann mit der Thonerde etwas Kali ab, wodurch eine Vergröfserung des Gewichtes entsteht.

Wenn man dagegen zu einer Auflösung von Thonerde und Talkerde, worin keine ammoniakalischen Salze vorhanden sind, Chlorammonium hinzufügt, und dann die Thonerde durch Schwefelammonium fällt, so hat man den grofsen Vortheil, nach dem vollständigen Aussüfsen die Thonerde ganz frei von jeder Spur von Talkerde zu erhalten. Diese Methode ist daher anzuwenden, wo die Gegenwart des Schwefelammoniums nicht nachtheilig wirkt, was indessen nur selten der Fall sein kann.

Eine andere Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, könnte darin bestehen, dass man beide in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, auflöst, jedoch einen Ueberschuss derselben vermeidet, zu der Auflösung ein Uebermaafs von reiner Kaliauflösung setzt und das Ganze erwärmt, wodurch die Thonerde aufgelöst werden, die Talkerde aber ungelöst zurückbleiben würde. Aber diese Methode ist der oben beschriebenen, ungeachtet ihrer Kürze, durchaus nicht vorzuziehen, weil, bei Gegenwart einer grofsen Menge Talkerde, dadurch die Thonerde von ihr nicht völlig getrennt werden kann. Wenn indessen

geringere Mengen Talkerde von gröfseren Mengen Thonerde zu trennen sind, so kann diese Methode angewandt werden.

Eine dritte Methode, Thonerde von Talkerde zu trennen, besteht darin, dass man zu der mit Wasser verdünnten Auflösung beider eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali setzt. Es entsteht dabei ein starkes Brausen, die Thonerde wird vollständig niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt aufgelöst. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgesüfst; gewöhnlich trocknet man ihn darauf, glüht ihn und bestimmt seine Menge. Es ist indessen schon oben angeführt worden, dass es genauer ist, die Thonerde, wenn sie durch ein Kalisalz gefällt worden ist, noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und aus der Auflösung die Thonerde durch Ammoniak, durch kohlensaures Ammoniak, oder besser durch Schwefelammonium zu fällen. Wenn man daher die gefällte Thonerde genug ausgesüfst hat, legt man das feuchte Filtrum mit dem Niederschlage in ein Becherglas, löst diesen in Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt die Auflösung, süfst das Filtrum aus und fällt die Thonerde von Neuem. Die durch zweifach-kohlensaures Kali aus einer magnesiahaltigen Auflösung gefällte Thonerde enthält oft keine, oft nur sehr geringe Spuren von Talkerde. — Die Auflösung der Talkerde im zweifach-kohlensauren Kali kocht man längere Zeit. Es entwickelt sich durchs Kochen eine beträchtliche Menge von Kohlensäure, weshalb dasselbe in einem ziemlich geräumigen Gefäfse geschehen muss, um durch die mit Brausen entwickelte Kohlensäure keinen Verlust zu erleiden. Am besten kocht man die Auflösung zuerst in einem Kolben, und wenn das Brausen nachgelassen hat, fährt man mit dem Kochen in einer Platinschale fort. Es wird dadurch der gröfste Theil der Talkerde als kohlensaure Talkerde gefällt. Die kleine Menge von Talkerde, welche durch hinlängliches Kochen nicht gefällt worden ist, wird entweder durch rasches Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Trockniss, oder durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatze von Ammoniak erhalten. — Man kann auch unmittelbar aus der Auflösung die Talkerde durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatz von Ammoniak fällen.

Eine vierte Art der Trennung der Thonerde von der Talkerde besteht darin, dass man zu der Auflösung beider kohlensaure Baryterde setzt. Ist die Auflösung sehr sauer, so wird sie durch kohlensaures Kali oder Natron der Sättigung nahe gebracht. Man lässt dann das Ganze, nachdem man ein Uebermaafs von kohlen-

saurer Baryterde hinzugefügt hat, in der Kälte unter öfterem Umrühren längere Zeit stehen. Es wird blofs die Thonerde gefällt. Den Niederschlag löst man in Chlorwasserstoffsäure, fällt zuerst die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure, und sodann die Thonerde durch Schwefelammonium. — Aus der Auflösung der Talkerde wird zuerst ebenfalls die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde entfernt, darauf die Auflösung mit Ammoniak übersättigt und die Talkerde durch phosphorsaures Natron niedergeschlagen.

Man kann ferner die Thonerde von der Talkerde, nach Berthier's Vorschlag, vermittelst schweflichter Säure trennen. Sind beide in einer Säure aufgelöst, so setzt man zur Auflösung schweflichtsaures Ammoniak, und kocht so lange, als noch schweflichte Säure entweicht. Es fällt dadurch die Thonerde als basisch-schweflichtsaure Thonerde, und die Talkerde bleibt aufgelöst. — Nach Böttinger's Versuchen (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 51. S. 397.) indessen scheint diese Methode nicht genau zu sein, und muss nur mit Vorsicht angewandt werden.

In manchen Fällen kann die Trennung der Thonerde von der Magnesia dadurch bewirkt werden, dass man zu der Auflösung beider Weinsteinsäure setzt und darauf Ammoniak. War eine hinreichende Menge von ammoniakalischen Salzen vorhanden, so entsteht in der Auflösung durch Ammoniak keine Fällung. Durch phosphorsaures Natron wird aber aus der ammoniakalischen Flüssigkeit die Magnesia gefällt, und kann mit Genauigkeit bestimmt werden. Die Thonerde ist jedoch in diesen Fällen in der abfiltrirten Flüssigkeit nur mit grofser Schwierigkeit der Quantität nach zu finden.

Die Thonerde kommt in Verbindung mit Talkerde in der Natur als Spinell in einem ähnlichen Zustande der Dichtigkeit vor, wie die Thonerde allein als Corund. Diese Verbindung wird von Säuren fast gar nicht angegriffen. Man zerlegt dieselbe auf ganz dieselbe Weise, wie dies oben S. 48 bei der Analyse des Corunds angegeben worden ist.

Trennung der Thonerde von der Kalkerde. — Die Trennung der Thonerde von der Kalkerde ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die Auflösung beider wird mit reinem Ammoniak übersättigt, wodurch blofs die Thonerde gefällt wird, oder man sättigt dieselbe mit Ammoniak, und setzt sodann gut bereitetes Schwefelammonium hinzu. Hierbei muss aber eine Vorsichtsmaafsregel beobachtet werden, durch deren Vernach-

lässigung überhaupt bei quantitativen Analysen die bedeutendsten Fehler entstehen können. Es wird nämlich durch Ammoniak und auch durch Schwefelammonium bekanntlich die Kalkerde nicht gefällt; indessen wenn eine Auflösung, die Kalkerde enthält, mit Ammoniak oder auch mit Schwefelammonium übersättigt wird, so zieht sie nach kürzerer oder längerer Zeit Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an, und es scheiden sich sandartige Krystalle von kohlensaurer Kalkerde ab, die zum Theil zu Boden fallen, zum Theil sich so fest an den Wänden des Glases ansetzen, dass die gröfsere Menge derselben durch mechanische Mittel nicht vollständig davon losgemacht werden kann. Die schnellere oder langsamere Bildung derselben hängt davon ab, ob Ammoniak in gröfserem oder geringerem Ueberschusse vorhanden, oder ob die Auflösung sehr verdünnt oder wenig verdünnt ist. Wenn man daher Thonerde von Kalkerde durch Ammoniak oder Schwefelammonium trennen will, so muss man einen bedeutenden Ueberschuss desselben vermeiden; man muss ferner die gefällte Thonerde so schnell als möglich abfiltriren, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde; auch darf man das Filtriren in keinem Falle unterbrechen und muss während des Filtrirens den Trichter mit einer Glasplatte sorgfältig bedecken, um den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel als möglich zu vermeiden. Man muss auch sich eines Ammoniaks bedienen, welches frisch bereitet und gänzlich frei von kohlensaurem Ammoniak ist. Lange Zeit aufbewahrtes Ammoniak ist nicht frei von dieser Verunreinigung.

Ist das Volumen der Flüssigkeit sehr bedeutend, und hat man nicht Zeit, das Filtriren ununterbrochen fortzusetzen, so ist anzurathen, zuerst nur einen Theil der Flüssigkeit abzugiefsen, die Thonerde in derselben zu fällen, zu filtriren und auszusüfsen, wenn auch nicht vollkommen. Später fällt man die Thonerde aus dem andern Theile der Flüssigkeit und filtrirt sie durch dasselbe Filtrum.

Hat man indessen aus einer Flüssigkeit die ganze Menge der Thonerde gefällt, und hat man nur Zeit gehabt, einen Theil zu filtriren, so muss man den unfiltrirten Theil mit Chlorwasserstoffsäure etwas sauer machen, und in demselben die Thonerde nicht früher fällen, als bis man Zeit hat, dieselbe zu filtriren.

Aus der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man nun die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die erhaltene geglühte Thonerde wird gewogen. Darauf übergiefst man sie mit

etwas Wasser, und setzt dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu; entsteht dadurch ein Brausen, so ist die Thonerde noch mit kohlensaurer Kalkerde gemengt. Um auch diese noch zu trennen, muss man die Thonerde vollständig in der Säure auflösen, sie aus der Auflösung durch Ammoniak oder durch Schwefelammonium wiederum mit den erwähnten Vorsichtsmaafsregeln fällen, und die filtrirte, eine kleine Menge Kalkerde enthaltende, Flüssigkeit zu jener mischen, welche die gröfsere Menge davon enthält. Uebergiefst man indessen die geglühte Thonerde unmittelbar mit Chlorwasserstoffsäure, so kann oft ein geringes Brausen dadurch entstehen, dass Luftblasen aus der Erde durch die Säure ausgetrieben werden; man kann versucht sein, diese für Kohlensäure und die Thonerde für kalkerdehaltig zu halten. Uebergiefst man indessen die Thonerde zuerst mit Wasser, so wird durch dieses die Luft ebenfalls ausgetrieben, und entsteht später durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure ein neues geringes Brausen, so rührt dieses von Kohlensäure her, und die Thonerde ist in diesem Falle wirklich kalkerdehaltig.

Ist eine grofse Menge von Thonerde von nicht unbedeutenden Mengen von Kalkerde auf diese Weise getrennt worden, so ist es in der That schwer, erstere frei von jeder Spur von kohlensaurer Kalkerde zu erhalten. In diesem Falle ist es anzurathen, die gefällte, und nicht vollkommen ausgesüfste Thonerde im feuchten Zustande in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und sie noch einmal unter den angeführten Vorsichtsmaafsregeln zu fällen. Die von der zum zweiten Male gefällten Thonerde filtrirte Flüssigkeit enthält immer noch kleine Antheile von Kalkerde, und wird daher zu der Auflösung gesetzt, welche die Hauptmasse derselben enthält.

Trennung der Thonerde von der Talkerde und Kalkerde. — Hat man Thonerde von Kalkerde und Talkerde zu trennen, so setzt man gewöhnlich zu der Auflösung Chlorammonium, und fällt dann die Thonerde durch reines Ammoniak, welches frei von jeder Spur von kohlensaurem Ammoniak sein muss, oder durch Schwefelammonium. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch die Uebersättigung derselben mit Ammoniak genug eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Die gefällte Thonerde wird abfiltrirt, und dieses muss schnell, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, geschehen, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt

man die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die gröfste Menge der Talkerde; eine kleinere Menge derselben ist mit der Thonerde gemeinschaftlich niedergefallen. Diese wird so, wie es oben beschrieben worden ist, in reiner Kaliauflösung aufgelöst, wodurch man diese kleine Menge Talkerde von ihr trennt, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Diese Auflösung vereinigt man mit der Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden war, und welche die gröfste Menge von Talkerde enthält. Die Talkerde wird nun auf die Weise niedergeschlagen, wie es oben S. 37 gezeigt worden ist.

Eine zweite Methode, die Trennung dieser Erden zu bewirken, ist die, dass man zu der Auflösung eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron setzt, wodurch man nur die Thonerde niederzuschlagen, und die Kalkerde und Talkerde aufgelöst zu erhalten sucht. Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit kann bis zur Trockniss abgedampft werden. Wenn man die trockne Masse darauf mit heifsem Wasser behandelt, so bleiben kohlensaure Kalkerde und Talkerde zurück; man trennt diese nach einer der Methoden, die bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde angegeben sind. In diesem Falle ist jedoch wohl die Methode, beide Erden im schwefelsauren Zustande durch schwefelsaure Kalkerdeauflösung zu trennen, die vortheilhafteste.

Bei dieser Trennung der Thonerde von der Kalkerde und Talkerde ist noch zu bemerken, dass sie nur dann angewandt werden kann, wenn eine aufserordentlich kleine Menge von Kalkerde zugegen ist. Durch das zweifach-kohlensaure Kali werden nämlich die Kalkerde und Talkerde in zweifach-kohlensaure Salze verwandelt. Die zweifach-kohlensaure Talkerde ist im Wasser sehr leicht auflöslich, die zweifach-kohlensaure Kalkerde hingegen ist darin schwerlöslich, obwohl auflöslicher in freier Kohlensäure. Wenn daher die Menge der Kalkerde etwas beträchtlich ist, so muss man die Auflösung, ehe man sie mit zweifach-kohlensaurem Alkali vermischt, mit sehr vielem Wasser verdünnen; und dennoch hat man zu befürchten, dass die gefällte Thonerde zweifach-kohlensaure Kalkerde enthält. — Ist die Auflösung, in welcher die Erden enthalten sind, ziemlich sauer, so ist es nicht nöthig, zur Fällung der Thonerde zweifach-kohlensaures Alkali anzuwenden. Das einfach-kohlensaure Kali oder Natron thut dann dieselben Dienste, indem die Kohlensäure des zuerst hin-

zugefügten kohlensauren Alkali's sich mit dem später hinzugesetzten zu Bicarbonat verbindet.

Trennung der Thonerde von der Strontianerde. — Zur Trennung der Thonerde von der Strontianerde bedient man sich des reinen Ammoniaks oder des Schwefelammoniums, eben so wie bei der Trennung der Thonerde von der Kalkerde. Auch hier ist dieselbe Vorsichtsmaafsregel zu beobachten. Man muss die gefällte Thonerde sehr schnell und gegen den Zutritt der Luft geschützt filtriren, damit sie nicht durch kohlensaure Strontianerde verunreinigt werde; denn Auflösungen von Strontianerde, wenn sie mit Ammoniak oder Schwefelammonium gemischt sind, ziehen, wie unter gleichen Umständen die Kalkerdeauflösungen, Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an. Auch müssen die Auflösungen nicht zu concentrirt sein, weil aus sehr concentrirten Strontianerdeauflösungen Ammoniak, selbst wenn es vollkommen kohlensäurefrei ist, eine Spur von Fällung erzeugen kann.

Trennung der Thonerde von der Baryterde. — Die Trennung der Thonerde von der Baryterde geschieht durch Schwefelsäure, welche die Baryterde niederschlägt. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird die Thonerde durch Ammoniak, durch kohlensaures Ammoniak, oder durch Schwefelammonium niedergeschlagen.

Trennung der Thonerde von den Alkalien. — Die Trennung der Thonerde von den feuerbeständigen Alkalien geschieht durch Ammoniak, oder besser durch kohlensaures Ammoniak, wodurch die Thonerde gefällt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniss ab, und glüht darauf die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel; hierdurch wird das durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure, woran die Thonerde gebunden war, entstandene ammoniakalische Salz verflüchtigt, und das Alkali bleibt mit der Säure zurück, mit welcher es in der Auflösung vor der Trennung von der Thonerde vereinigt gewesen. Ist die Säure, mit welcher Thonerde und Alkali verbunden waren, Schwefelsäure, so muss das schwefelsaure Alkali beim Glühen noch mit kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es S. 3 gezeigt worden ist.

Trennung der Thonerde von der Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Hat man Thonerde von Talkerde, Kalkerde und einem feuerbeständigen Alkali zu trennen, welche Trennungen häufig, vorzüglich bei Mineralanalysen, vor-

kommen, so setzt man zur Auflösung dieser Substanzen zuerst Chlorammonium und fügt dann reines Ammoniak hinzu, wodurch Thonerde mit etwas Talkerde gefällt wird. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Der Niederschlag wird schnell filtrirt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Die Kalkerde wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Man trennt darauf die kleine Menge Talkerde, die zugleich mit der Thonerde gefällt worden war, durch Kaliauflösung, und löst sie in einer Säure auf. Man kann diese Auflösung zu der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit setzen; da sie indessen etwas Alkali enthalten könnte, so ist es besser, sie besonders als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zu bestimmen. Die von der Kalkerde getrennte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniss ab, und glüht die trockne Masse, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen; darauf setzt man vorsichtig Schwefelsäure hinzu, erhitzt das Ganze, und glüht es zuletzt gelinde. Die schwefelsaure Talkerde trennt man nun vom schwefelsauren Alkali auf die Weise, wie es oben, S. 41, angegeben worden ist. War in der Auflösung nur Chlorwasserstoffsäure, und keine Schwefelsäure, oder eine andere Säure enthalten, so kann auch die Trennung nach der Methode, die S. 44 beschrieben ist, geschehen.

---

## IX. Beryllium.

Bestimmung des Berylliums und der Beryllerde. — Die Beryllerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak vollständig gefällt. Der Niederschlag hat viel Aehnlichkeit mit gefällter Thonerde; er ist ebenfalls sehr voluminös, schwindet aber beim Trocknen sehr zusammen. Nach dem Glühen bildet derselbe indessen nicht so harte zusammengebackne Klumpen, wie die geglühte Thonerde, sondern es entsteht eine leicht zerreibbare Masse, die nach dem Zerreiben ziemlich voluminös erscheint.

Die geglühte Beryllerde löst sich äufserst langsam, aber wenn sie rein ist, vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf. Eine gelinde Wärme beschleunigt die Auflösung. Man hat deshalb selten nöthig, die Beryllerde durch Schmelzen mit zweifach-

schwefelsaurem Kali auflöslich zu machen, wie dies bei der geglühten Thonerde angerathen ist (S. 49), sondern braucht dieses Mittel nur dann anzuwenden, wenn man die langsame Auflösung der geglühten Erde in Chlorwasserstoffsäure nicht abwarten kann.

Trennung der Beryllerde von der Thonerde. — Die gewöhnlichsten, früher allgemein anwandten Trennungsmethoden der Beryllerde von der Thonerde beruhen auf der Löslichkeit der ersteren in kohlensaurem Ammoniak. Nach der einen dieser Methoden setzt man zu der Flüssigkeit, worin die Thonerde und Beryllerde enthalten sind, eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschliefst das Gefäfs, und lässt das Ganze unter öfterem Umschütteln ziemlich lange stehen. Es ist nothwendig, das kohlensaure Ammoniak in einem sehr grofsen Ueberschusse hinzuzusetzen, denn eine kleine Menge desselben fällt die Beryllerde, und nur eine sehr grofse Menge desselben löst den anfangs gebildeten Niederschlag nach und nach wieder auf. Man wird daher sehen, dass nach dem Zusetzen des überschüssigen kohlensauren Ammoniaks der voluminöse Niederschlag sich allmälig vermindert, weil die Beryllerde sich nach und nach auflöst. Die Thonerde wird darauf filtrirt, ausgesüfst und, wenn sie getrocknet und geglüht worden ist, ihrem Gewichte nach bestimmt.

Die von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale, bis zur Trockniss abgedampft. In dem Maafse, wie sich das kohlensaure Ammoniak verflüchtigt, schlägt sich die Beryllerde nieder und trübt die Flüssigkeit. Die trockne Masse besteht aus Beryllerde und einem Salze, welches das Ammoniak mit der Säure gebildet hat, mit welcher die Beryllerde und die Thonerde verbunden waren. Man glüht die trockne Masse, wodurch das ammoniakalische Salz sich verflüchtigt und nur Beryllerde zurückbleibt, deren Gewicht man bestimmt. Auch kann man nach Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks die gefällte basisch-kohlensaure Beryllerde filtriren und glühen. — Waren in der Flüssigkeit vor der Trennung beider Erden feuerbeständige Bestandtheile enthalten, so übersättigt man das kohlensaure Ammoniak vorsichtig durch Chlorwasserstoffsäure, lässt die Auflösung längere Zeit stehen, bis alle Kohlensäure sich entfernt hat, und fällt die Beryllerde durch Ammoniak.

Die zweite Methode, Beryllerde von Thonerde zu trennen, ist folgende: Man schlägt zuerst beide Erden gemeinschaftlich durch

reines Ammoniak nieder. Den voluminösen feuchten Niederschlag nimmt man vom Filtrum, behandelt dieses darauf mit Chlorwasserstoffsäure und süfst es gut aus. Diese Auflösung und den feuchten Niederschlag bringt man zusammen in eine Flasche, und digerirt sie ziemlich lange mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak, wodurch nach und nach die Beryllerde aufgelöst wird. Die fernere Behandlung ist nun gerade so, wie bei der ersten Methode. Wenn man blofs Beryllerde von Thonerde zu trennen hat, so ist die erste Methode der zweiten vorzuziehen; dagegen wird diese in manchen Fällen angewandt, wenn beide gemeinschaftlich niedergeschlagen werden müssen, um sie auf diese Weise von andern Substanzen zu trennen.

Nach diesen Methoden kann jedoch eine sehr kleine Menge von Thonerde mit der Beryllerde durch das kohlensaure Ammoniak mit aufgelöst werden.

Eine andere Methode, welche diesen vorzuziehen ist, ist zuerst von C. G. Gmelin (Pogg Ann. Bd. 50. S. 178) angewandt worden. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung beider Erden wird mit einer kalten Auflösung von Kalihydrat so lange versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig verschwunden ist, worauf man die Auflösung mit vielem Wasser verdünnt, und sie eine Viertelstunde hindurch in einer Platinschale kocht. Es wird dadurch nur die Beryllerde gefällt, die man mit heifsem Wasser aussüfst, glüht und wägt. Sie ist nach dem vollständigen Auswaschen ganz frei von Kali. — Die nicht gefällte Thonerde wird aus der Auflösung in Kalihydrat auf die oben S. 51 angegebene Weise gefällt.

Sind beide Erden gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt worden, so kann man sie zuerst mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat erhitzen, wodurch sie leichter in derselben aufgelöst werden. Die Beryllerde wird dadurch noch nicht gefällt, sondern erst nach gehöriger Verdünnung der Auflösung mit Wasser und nachherigem Kochen. Die Beryllerde muss sogleich und mit heifsem Wasser ausgesüfst werden, weil eine geringe Menge derselben von der erkalteten Kalilauge nach längerer Berührung wieder aufgelöst werden kann.

Berthier hat folgende Methode vorgeschlagen, um Beryllerde von der Thonerde zu trennen. Man fällt beide Erden aus ihrer Auflösung gemeinschaftlich durch Ammoniak. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag mit Wasser angerührt, und durch dasselbe schweflichtsaures Gas geleitet, bis Alles wieder

aufgelöst ist; darauf kocht man die Auflösung so lange, als noch schweflichte Säure entweicht. Es fällt dabei basisch schweflichtsaure Thonerde als ein schweres Pulver nieder, welches leicht getrennt und ausgewaschen werden kann. Die Beryllerde bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann aus derselben durch Ammoniak gefällt werden. Diese Trennungsmethode soll, nach Berthier, noch schärfer sein, als die vermittelst kohlensauren Ammoniaks, weil dieses mit der Beryllerde stets noch eine kleine Menge Thonerde auflöst. — Man kann auch zu der Auflösung beider Erden in Schwefelsäure oder in Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak setzen, und darauf kochen.

Nach Böttinger's Versuchen (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 51. S. 397.) geben aber diese Methoden von Berthier keine genauen Resultate, und einen beträchtlichen Verlust an Beryllerde, indem mit der schweflichtsauren Thonerde eine beträchtliche Menge von Beryllerde gefällt wird.

Nach Berzelius kann die Trennung beider Erden auf die Weise geschehen, dass man die gefällten Erden mit einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium kocht, bis die dabei weggehenden Wasserdämpfe vermittelst eines in Salpetersäure getauchten und damit in Berührung gebrachten Glasstabes keine Spur von Ammoniak mehr zu erkennen geben. Dabei wird die Beryllerde aufgelöst, und die Thonerde bleibt zurück.

Diese Methode ist besonders dann anwendbar, wenn eine gefällte Beryllerde Spuren von Thonerde enthält, wie dies gewöhnlich der Fall ist, wenn die Trennung vermittelst kohlensauren Ammoniaks geschehen ist.

Die Trennung der Thonerde von der Beryllerde kann auch vermittelst kohlensaurer Baryterde in der Kälte geschehen, wodurch nur die Thonerde, nicht aber die Beryllerde gefällt wird.

Die Beryllerde kommt in Verbindung mit Thonerde in der Natur als Chrysoberyll von einer ähnlichen Dichtigkeit vor wie die Thonerde als Corund. Diese Verbindung wird von Säuren fast gar nicht angegriffen. Man zerlegt sie am besten vermittelst Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, wie dies oben bei der Analyse des Corunds, S. 48, angegeben worden ist.

Trennung der Beryllerde von der Talkerde. — Die Trennung dieser Erden geschieht dadurch, dass man zu der Auflösung beider erst Chlorammonium und dann Ammo-

niak im Uebermaafs setzt. War die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Die gefällte Beryllerde wird im feuchten Zustande in erhitzter concentrirter oder in kalter verdünnter Auflösung von Kalihydrat aufgelöst, wobei eine kleine Menge von Magnesia ungelöst zurückbleibt. — Würde man zur Fällung der Beryllerde statt des Ammoniaks Schwefelammonium anwenden, so könnte man die Beryllerde rein von einer Einmengung von Talkerde erhalten.

Setzt man zu einer Auflösung von Beryllerde und Talkerde Weinsteinsäure und darauf Ammoniak, so erfolgt bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen keine Fällung. Die Talkerde kann alsdann durch phosphorsaures Natron gefällt und mit Genauigkeit bestimmt werden. Die Bestimmung der Beryllerde aber ist mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Trennung der Beryllerde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Die Trennung der Beryllerde von der Kalkerde geschieht gerade so, wie die Trennung der Thonerde von der Kalkerde vermittelst Ammoniaks (S. 53.); eben so die Trennung der Beryllerde von der Strontianerde, Baryterde und den feuerbeständigen Alkalien.

---

# X. Thorium.

Bestimmung des Thoriums und der Thorerde. — Die Thorerde wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak, so wie auch durch eine Auflösung von Kalihydrat vollständig gefällt. Der entstandene Niederschlag lässt sich, besonders wenn eine Kaliauflösung zur Fällung angewandt wurde, grade wie ein Niederschlag von Thonerde, schwer auswaschen.

Die Thorerde kann indessen noch, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XVI. S. 410.), auf eine eigenthümliche Weise gefällt und von andern Substanzen getrennt werden. Setzt man nämlich zu der Auflösung der Thorerde in einer Säure schwefelsaures Kali in fester Form, so zeigt sich zwar anfangs keine Fällung, aber allmälig fängt die Auflösung an, trübe zu werden, und in dem Maafse, wie sich das Salz auflöst, setzt sich in der

Flüssigkeit und an den Wänden des Glases ein weifses Krystallmehl ab, welches schwefelsaures Thorerde-Kali ist. Wenn die Auflösung der Thorerde neutral oder sehr concentrirt ist, so erhält man auf diese Weise nicht den ganzen Gehalt der Thorerde als schwefelsaures Thorerde-Kali ausgefällt, weil sich das schwefelsaure Kali bald mit einer dünnen Rinde vom Doppelsalz überzieht, welche man durch Umschütteln nicht vollständig davon absondern kann. Wenn man indessen eine durchs Kochen gesättigte und heifse Auflösung von schwefelsaurem Kali anwendet, und diese hinzusetzt, so lange sich noch eine Trübung zeigt, so ist nach dem Erkalten die Thorerde vollständig gefällt, selbst wenn die Auflösung Säure im Ueberschuss enthielt. Es ist indessen gut, eine sehr saure Auflösung der Thorerde durch Ammoniak, vor dem Zusetzen des schwefelsauren Kali's, der Sättigung nahe zu bringen. Das gefällte Doppelsalz muss mit einer kalten und gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ausgewaschen werden, in welcher es ganz unauflöslich ist. Es wird darauf auf dem Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, von welchem es ohne Rückstand aufgelöst wird. Aus der Auflösung wird dann durch eine Auflösung von reinem Kali die Thorerde gefällt.

Trennung der Thorerde von der Beryllerde. — Sie geschieht durch eine Auflösung von Kalihydrat. Wendet man dieselbe sehr concentrirt an, so kann man die Erden mit derselben etwas erhitzen; wendet man indessen dieselbe im verdünnten Zustand an, so muss man sie nur in der Kälte mit den Erden behandeln.

Trennung der Thorerde von der Thonerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst einer Auflösung von Kalihydrat, in welchem letztere Erde auflöslich ist. Die Auflösung, welche beide Erden enthält, wird mit einem Ueberschusse von Kalilösung gefällt, und der entstandene Niederschlag der Thorerde mit derselben noch gekocht. Aus der von derselben abfiltrirten alkalischen Flüssigkeit kann die Thonerde auf die Weise gefällt werden, wie es oben S. 51 angegeben worden ist.

Trennung der Thorerde von der Talkerde. — Diese Trennung ist von Berzelius dadurch bewerkstelligt worden, dass er zu der sauren Auflösung beider in Chlorwasserstoffsäure Ammoniak setzte, wodurch die Thorerde gefällt wurde, die Talkerde indessen wegen des entstandenen Chlorammoniums aufgelöst blieb.

Trennung der Thorerde von der Kalkerde. — Diese kann leicht, wenn beide Erden aufgelöst sind, durch Ammoniak geschehen. Die gefällte Thorerde muss schnell filtrirt werden, weil sie sonst beim Zutritt der Luft durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werden könnte.

Trennung der Thorerde von den Alkalien. — Sie geschieht ebenfalls durch Ammoniak.

---

# XI. Yttrium.

Bestimmung des Yttriums und der Yttererde. — Die Yttererde kann aus ihren Auflösungen durch reine Alkalien gefällt werden. Es ist nicht vortheilhaft, zur Fällung der Yttererde das reine Ammoniak anzuwenden, weil dieses in den meisten Fällen nur basische Salze fällt. Am besten bedient man sich zur Fällung des Kalihydrats; doch in vielen Fällen, in welchen Kali nicht gebraucht werden kann, muss man Ammoniak anwenden. Auch das Kalihydrat fällt aus der schwefelsauren, so wie aus der salpetersauren Yttererde basische Salze. Hat man daher bei Analysen die Yttererde aus einer Auflösung, welche Schwefelsäure enthält, vermittelst einer Kaliauflösung zu fällen, so lässt man letztere mit dem Niederschlage einige Zeit digeriren. Das gefällte basische schwefelsaure Salz wird geglüht, wobei ein Theil der Schwefelsäure verflüchtigt wird, darauf muss es in verdünnter Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und wiederum mit Kalilösung oder nun auch mit Ammoniak gefällt werden.

Eine gute Methode, die Yttererde aus vielen Auflösungen auszuscheiden, ist, sie als oxalsaures Salz zu fällen. Die oxalsaure Yttererde ist vollkommen unlöslich im Wasser, in einem Ueberschusse von Oxalsäure, und selbst in sehr verdünnter Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure. Man macht die Auflösung, aus welcher die Yttererde geschieden werden soll, so viel wie möglich neutral, oder äufserst schwach sauer durch Chlorwasserstoffsäure, so dass dadurch das Lackmuspapier kaum roth gefärbt wird, und setzt dann eine Auflösung von Oxalsaure hinzu.

Den Niederschlag muss man sich vollständig senken und 24 Stunden der Ruhe überlassen, wodurch er sich besser filtriren lässt. Durch's Glühen verwandelt sich die oxalsaure Yttererde sehr leicht in reine Yttererde, die frei von Kohlensäure ist.

Ist in der Auflösung Kali enthalten, oder ist die Fällung der Yttererde durch eine Auflösung von oxalsaurem Kali bewirkt worden, so setzt sich nach Th. Scheerer (Pogg. Ann. Bd. 56, S. 497) ein Doppelsalz von oxalsaurem Kali und oxalsaurer Yttererde ab, welches durch Glühen in Yttererde und in kohlensaures Kali verwandelt wird. Man kann die Yttererde von dem kohlensauren Kali nicht gut dadurch trennen, dass man das Gemenge mit Wasser übergiefst und filtrirt. Die Yttererde befindet sich nämlich in einem so fein zertheilten Zustande, dass es schwer ist sie abzufiltriren. Man muss daher das Gemenge in Chlorwasserstoffsäure lösen, die Auflösung mit vielem Wasser verdünnen, und die Fällung der Yttererde durch Ammoniak bewirken.

Auch durch Weinsteinsäure oder vielmehr durch eine Auflösung von neutralem weinsteinsauren Alkali kann die Yttererde aus den neutralen Auflösungen gefällt werden. Der Niederschlag ist indessen durchs Glühen etwas schwer zu zersetzen, indem die Kohle davon schwer verbrennt.

Trennung der Yttererde von der Beryllerde. — Diese Trennung ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden, und besonders deshalb, weil die Beryllerde fast immer die Yttererde begleitet, und die meiste dargestellte Yttererde mehr oder weniger Beryllerde, bisweilen auch bedeutende Quantitäten derselben enthält.

Die Trennung beider Erden lässt sich nicht durch Kalihydratauflösung bewirken, wie es bisher immer versucht worden ist. Man mag beide Erden mit einer sehr concentrirten Kalilösung erhitzen, oder mit einer verdünnten Auflösung kalt behandeln, immer bleibt ein sehr bedeutender Theil der Beryllerde bei der Yttererde. Dies ist der Grund, weshalb man früher oft die Gegenwart der Beryllerde in Verbindungen mit gröfseren Mengen von Yttererde ganz übersehen hat.

Eine weit bessere Methode, beide Erden von einander zu scheiden, ist die, aus der neutralen Auflösung die Yttererde durch Oxalsäure auf die oben beschriebene Weise zu fällen, worauf dann die Beryllerde durch Ammoniak niedergeschlagen werden kann.

Versetzt man die Auflösung beider Erden mit einer hinreichenden Menge von Weinsteinsäure, und darauf mit einem Ueberschuss von Ammoniak, so wird nur die Yttererde als weinsteinsaure Yttererde gefällt, während die Beryllerde aufgelöst bleibt. Aus der filtrirten Auflösung kann dieselbe indessen auf keine andere Weise abgeschieden werden, als dass man sie bis zur Trockniss abdampft, und die trockne Masse glüht. Sind neben der Beryllerde Salze von feuerbeständigen Alkalien enthalten, so lässt sich die durch Kohle schwarze Masse schwer beim Zutritt der Luft weifs brennen. Man erhitzt sie in einem Porcellantiegel, und behandelt die erhitzte Masse vorsichtig mit etwas salpetersaurem Kali oder Natron. Zu der weifs gewordenen geschmolzenen Masse setzt man darauf Schwefelsäure, erhitzt vorsichtig, und schmelzt so lange bis das zweifach-schwefelsaure Alkali ruhig fliefst. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse durch Aufweichen in Wasser in demselben löslich gemacht, und aus der Auflösung die Beryllerde gefällt.

Eine andere Methode, die Yttererde von der Beryllerde zu scheiden, ist von Berthier angegeben. Sie besteht darin, dass man beide Erden vermittelst schweflichter Säure auf dieselbe Weise trennt, wie die Beryllerde von der Thonerde durch diese Säure geschieden werden kann (S. 60). Wie die Thonerde, so fällt auch die Yttererde durchs Kochen der Auflösung. — Es ist zwar nach Böttinger's Versuchen zweifelhaft, ob diese Methode sehr genaue Resultate giebt; indessen hat Berthier auf diese Weise Beryllerde von einer Yttererde getrennt, welche man für rein hielt.

Eine sehr genaue aber etwas umständliche Methode der Trennung beider Erden ist unstreitig die, dass man beide, wenn sie gemeinschaftlich gefällt worden sind, im trocknen Zustande mit Zucker mengt, und das Gemenge im Platintiegel vorsichtig verkohlt. Die schwarze Masse wird in eine Glasröhre gebracht, welche man in einem Ofen von Eisenblech, wie man ihn zu Verbrennungen organischer Substanzen gebraucht, durch Kohlenfeuer erhitzt, während ein Strom von gut getrocknetem Chlorgas darüber geleitet wird. Es verflüchtigt sich nur Chlorberyllium, während das Chloryttrium mit dem Ueberschuss der Kohle gemengt zurückbleibt.

Bei dieser Untersuchung ist es leichter, die Menge der Yttererde zu bestimmen, als die der Beryllerde. Der kohlige Rückstand kann leicht mit Genauigkeit aus der Röhre genommen

werden. Man behandelt ihn mit Wasser und fällt aus der Auflösung des Chloryttriums die Yttererde durch Ammoniak. Es erfordert indessen das Aussüfsen der Kohle eine sehr grofse Menge Wasser.

Will man die Beryllerde nicht blofs durch den Verlust, sondern unmittelbar bestimmen, so muss man den Theil der Glasröhre, in welchem das Chlorberyllium sich angesetzt hat, mit einer Feile abschneiden und dasselbe vorsichtig in Wasser auflösen. Da aber mit den Dämpfen des Chlors auch Dämpfe des Chlorberylliums sich verflüchtigen, so muss man das Chlorgas durch eine Flasche leiten, die Wasser, oder besser eine Kalilösung enthält. — Das Chlorberyllium löst sich gewöhnlich nicht vollständig klar in Wasser auf, da es, wenn bei der Erzeugung desselben nicht alle atmosphärische Luft ausgeschlossen worden war, etwas Beryllerde enthält. Man mengt die Auflösung desselben mit der Kalilösung, übersättigt mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Beryllerde.

Auch wenn man nach einer der oben angegebenen Methoden die Trennung beider Erden bewirkt hat, so ist es, wenigstens bei genauen Untersuchungen rathsam, die Yttererde auf Beryllerde zu prüfen. Dies geschieht aber am besten nach der zuletzt beschriebenen Methode. Man kann die kleinste Menge der Beryllerde von der Yttererde verjagen, wenn man beide in Chlormetalle verwandelt hat.

Trennung der Yttererde von der Thonerde. — Auch die Trennung dieser Erden kann nicht, wenigstens nicht vollständig, durch die Auflösung von Kalihydrat geschehen, selbst wenn man sie im frisch gefällten Zustande damit erhitzt. Es bleibt bei der unaufgelösten Yttererde eine nicht unbeträchtliche Menge von Thonerde.

Die beste Methode der Trennung beider Erden ist die, dass man zu der neutralen Auflösung beider kohlensaure Baryterde im Ueberschuss setzt und das Ganze damit in der Kälte digeriren lässt. Es wird dadurch nur die Thonerde gefällt. Man löst den Niederschlag nach dem Aussüfsen in Chlorwasserstoffsäure auf, scheidet vermittelst Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde ab, und fällt dann die Thonerde. — Aus der Auflösung wird ebenfalls die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und darauf die Yttererde durch eine Auflösung von Kalihydrat niedergeschlagen.

Man kann übrigens auch die Yttererde von der Thonerde auf ähnliche Weise scheiden, wie erstere von der Beryllerde ge-

trennt werden kann, nämlich vermittelst Oxalsäure, oder auch vermittelst Weinsteinsäure auf die Art, wie es oben S. 65 gezeigt worden ist, so wie auch vermittelst Chlorgas, nachdem beide Erden mit Kohle gemengt worden sind; das Chloraluminium kann von dem nicht flüchtigen Chloryttrium auf dieselbe Weise durch Erhitzung getrennt werden, wie das Chlorberyllium von letzterem.

Es ist übrigens anzurathen, wenn man Thonerde von Yttererde nach einer anderen als nach der zuletzt angegebenen Methode von einander getrennt hat, die letztere Methode anzuwenden, um die Yttererde auf einen Gehalt von Thonerde zu prüfen.

Trennung der Yttererde von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Yttererde durch Ammoniak trennen, nachdem man zu der Auflösung Chlorammonium gesetzt hat.

Trennung der Yttererde von der Kalkerde, Strontianerde, Baryterde und den Alkalien. — Die Trennung der Yttererde von diesen Basen geschieht ebenso, wie die Trennung der Thonerde von denselben. Man muss sich in diesen Fällen zur Fällung der Yttererde des Ammoniaks bedienen.

---

## XII. Terbium.

Bestimmung des Terbiums und der Terbinerde. — Die Terbinerde wird, wie die Yttererde, aus ihren Auflösungen durch Kalihydrat und durch Ammoniak mit denselben Vorsichtsmaafsregeln gefällt, die oben bei der Fällung der Yttererde angegeben worden sind.

Trennung der Terbinerde von der Yttererde. — Die Terbinerde, welche von Mosander (Pogg. Ann. Bd. 60, S. 311) als ein Bestandtheil aller bis jetzt dargestellten Yttererde erkannt worden ist, ist bis jetzt noch nicht quantitativ von derselben getrennt worden. Man kann dieselbe annähernd von derselben scheiden, wenn man zu der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure nach und nach Ammoniak tröpfelt, wodurch zuerst die Terbinerde, als schwächere Base, als ein basisches Salz gefällt wird, und durch einen gröfseren Zusatz von Ammoniak die Yttererde, welche eine stärkere Base als jene ist.

Die Trennung der Terbinerde von den bisher abgehandelten Basen kann auf gleiche Weise, wie die Trennung derselben von der Yttererde, bewerkstelligt werden.

---

## XIII. Erbium.

**Bestimmung des Erbiums und des Erbiumoxyds.** — Sie geschieht wie die der Yttererde.

**Trennung des Erbiumoxyds von der Yttererde und der Terbinerde.** — Auch das Erbiumoxyd ist von Mosander als ein Bestandtheil aller bis jetzt dargestellten Yttererden erkannt worden. Eine quantitative Trennung von derselben ist noch unbekannt. Annähernd trennt man sie in ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, indem man zu derselben nach und nach Ammoniak setzt. Es wird dadurch zuerst das Erbiumoxyd als basisches Salz gefällt, weil dieses von den drei Basen die schwächste ist, dann die Terbinerde und endlich die Yttererde, welche von ihnen die stärksten basischen Eigenschaften hat.

Behandelt man umgekehrt das Gemenge der drei Basen mit äufserst schwacher Salpetersäure, so löst sich zuerst die Yttererde auf, dann die Terbinerde und am langsamsten das Erbiumoxyd.

Eine bessere Methode einer annähernden Trennung der drei Oxyde ist, nach Mosander, dass man zu der neutralen Auflösung derselben etwas freie Säure setzt, und dann eine Auflösung von zweifach-oxalsaurem Kali unter fortwährendem Umrühren hinzufügt, bis sich der Niederschlag nicht mehr auflöst. In einigen Stunden wird ein Niederschlag entstehen, der vorzüglich Erbiumoxyd enthält, gemengt mit Terbinerde und weniger Yttererde. Man setzt dann so lange von Neuem zweifach-oxalsaures Kali hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; dieser Niederschlag besteht vorzüglich aus Terbinerde, gemengt mit Yttererde. Wird dann die rückständige Flüssigkeit mit einem Alkali neutralisirt, so erhält man fast reine oxalsaure Yttererde, freilich in geringer Menge. Von den Niederschlägen sind die zuerst erhaltenen am krystallinischten, sie fallen leicht zu Boden, während die letzten mehr

pulverförmig sind und langsam niedersinken. Die ersten Niederschläge sind immer röthlich, und die letzten farblos. Wird ein Gemenge von den Oxalaten der drei Basen mit einer sehr verdünnten Säure behandelt, so erhält man zuerst ein Salz, das meistentheils Yttererde enthält, dann eins, welches reicher an Terbinerde ist, und das Uebrige enthält hauptsächlich Erbiumoxyd.

---

## XIV. Cerium.

Bestimmung des Ceriums und der Ceroxyde. — Die Oxyde des Ceriums, sowohl das Ceroxydul als auch das Oxyd, können aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak niedergeschlagen werden; besser aber noch geschieht dies durch eine Auflösung von Kalihydrat, denn Ammoniak fällt fast immer nur basische Salze. Der Niederschlag wird getrocknet, geglüht und gewogen. War in der Auflösung Oxydul enthalten, so oxydirt sich dasselbe zum Theil schon während des Filtrirens und wird gelb.

Nach dem Glühen besteht der Niederschlag aus Ceroxyd, gemengt immer noch mit Ceroxydul. Er ist gewöhnlich ziegelroth, wenn er noch Lanthan- und Didymoxyd enthält; im reineren Zustande mehr citronengelb, mit einem Stich ins Rothe.

Geglühtes Ceroxyd löst sich nur schwer oder fast gar nicht in Säuren. Aber durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali kann man es in vielem Wasser als schwefelsaures Doppelsalz auflösen.

Trennung des Ceroxyduls von der Yttererde und den die Yttererde immer begleitenden Basen (Terbinerde und Erbiumoxyd). — Die Ceroxyde werden von der Yttererde, mit welcher sie sehr häufig, man kann jetzt wohl sagen, fast immer zusammen vorkommen, nach Berzelius, auf eine ähnliche Weise geschieden, wie die Thorerde von mehreren Substanzen getrennt werden kann. Man legt in die Auflösung, welche Yttererde und Ceroxydul enthält, sie mag etwas sauer oder neutral sein, eine Kruste von krystallisirtem schwefelsauren Kali; dies geschieht am besten so, dass die Kruste noch

über die Oberfläche der Auflösung hervorragt, damit alle Theile der Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali gesättigt werden können. Ist die Auflösung concentrirt, so fügt man besser eine durchs Kochen gesättigte und heifse Auflösung des schwefelsauren Kali's statt des festen Salzes so lange hinzu, als sich noch eine Trübung zeigt. Das Ceroxydul sowohl, als auch die Yttererde haben die Eigenschaft, sich mit Kali und Schwefelsäure zu Doppelsalzen zu verbinden; von diesen ist aber das durch Yttererde gebildete in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali auflöslich, das durch Ceroxydul gebildete hingegen unauflöslich. Der durch das Ceroxydul entstehende Niederschlag ist pulverig, und hat eine weifse Farbe, wird aber schon während des Auswaschens durch Oxydation gelblich. Man lässt ihn sich absetzen und filtrirt ihn nach 24 Stunden, wo die Auflösung mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist; darauf wäscht man ihn mit einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali aus, und zwar so lange, als in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak oder durch Kalihydratauflösung noch eine Fällung von Yttererde zu bemerken ist. Alsdann wird er in kochend heifsem Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit reiner Kaliauflösung, in einem ziemlichen Ueberschusse, niedergeschlagen und damit warm digerirt; versäumt man diese Vorsicht, so enthält der Niederschlag leicht basische Salze. Wenn das Gefällte ausgesüfst ist, wird es geglüht, wodurch es zimmetbraun wird und sich in Ceroxyd verwandelt, das aber noch etwas Ceroxydul enthält. Die Flüssigkeit, aus welcher das Ceroxydul geschieden ist, enthält nun schwefelsaures Yttererde-Kali; man fällt aus ihr die Yttererde durch Kaliauflösung, und behandelt die gefällte Yttererde auf die Weise, wie es S. 64 angegeben worden ist.

Hierbei ist zu bemerken, dass nach dem Aussüfsen das Ceroxydulsalz gewöhnlich nicht vollständig in heifsem Wasser auflöslich ist. Es hat sich ein Theil des Oxyduls während des Auswaschens in Oxyd verwandelt, das als basisches Salz von schmutzig gelblicher Farbe ungelöst zurückbleibt. Man löst es in Chlorwasserstoffsäure auf, wodurch es sich unter Chlorentwicklung in Oxydul verwandelt und aus der Auflösung gemeinschaftlich mit dem Oxydulsalze gefällt werden kann.

Die Auflösung, aus welcher das Ceroxydul durch schwefelsaures Kali gefällt wird, kann neutral, oder etwas sauer durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure sein. Im letzteren Falle scheint sogar das Ceroxydul am vollständigsten gefällt zu

werden. — Auch das Ceroxyd bildet mit schwefelsaurem Kali ein ähnliches Doppelsalz, wie das Ceroxydul; es ist ebenfalls in einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich. Das Ceroxyd kann daher auf eine ganz ähnliche Weise, wie das Ceroxydul, von der Yttererde getrennt werden.

Ist geglühtes Ceroxyd von Yttererde zu trennen, so schmelzt man beide mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und das Doppelsalz der Yttererde durch Auswaschen mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali von dem Cer-Doppelsalze getrennt. — Hat man beim Aufweichen zu viel Wasser angewandt, so dass die Auflösung nicht gesättigt ist, so muss man entweder in derselben schwefelsaures Kali auflösen, oder sie durch Abdampfen concentriren.

Es gelingt nicht, die Yttererde von den Oxyden des Cers dadurch zu trennen, dass man sie in Chlorwasserstoffsäure auflöst, zu der Auflösung Weinsteinsäure und darauf Ammoniak hinzufügt. Es fällt mit der weinsteinsauren Yttererde eine sehr grofse Menge von weinsteinsaurem Ceroxydul, obgleich dasselbe ohne Gegenwart von Yttererde aufgelöst bleiben würde.

Trennung der Ceroxyde von der Beryllerde. — Sie kann nicht vermittelst Kalihydrats geschehen, und zwar aus denselben Gründen, weshalb auch die Yttererde nicht von der Beryllerde durch dieses Reagenz geschieden werden kann. Aber alle Methoden, die bei der Trennung der Yttererde von der Beryllerde oben S. 65 angeführt worden sind, können auch bei der Trennung des Ceroxyds von derselben angewendet werden.

Trennung der Ceroxyde von der Thonerde. — Sie glückt ebenfalls nicht vermittelst Kalihydrats, und kann wie die Scheidung der Yttererde von der Thonerde ausgeführt werden.

Trennung der Ceroxyde von den alkalischen Erden und den Alkalien. Die Trennung geschieht auf dieselbe Weise, wie man die Yttererde von diesen Substanzen trennt.

---

# XV. Lanthan.

Bestimmung des Lanthans und des Lanthanoxyds. — Das Lanthanoxyd wird, wie das Ceroxydul, mit welchem es immer in der Natur zusammen vorkommt, aus seinen Auflösungen gefällt, entweder durch Ammoniak oder besser durch eine Auflösung von Kalihydrat. Durch Fällen mit Ammoniak erhält man immer basische Salze. Durchs Glühen wird das Oxyd nicht verändert.

Trennuug des Lanthanoxyds von den Ceroxyden. — Man kennt noch keine Methode, diese Oxyde quantitativ von einander zu scheiden.

Die frühere Methode, welche Mosander zur annähernden Trennung vorgeschlagen hat, besteht darin, dass man die geglühten Oxyde mit Salpetersäure, welche frei von salpetrichter Säure und mit 50 bis 100 Theilen Wasser verdünnt sein muss, bei sehr gelinder Wärme behandelt. Es wird dadurch vorzugsweise das Lanthanoxyd aufgelöst, während das Ceroxyd ungelöst zurückbleibt. — Man erhält indessen auf diese Weise nie übereinstimmende Resultate, wenn man dasselbe Gemenge der Oxyde mehrmal derselben Behandlung unterwirft. Denn in den geglühten Oxyden ist das Cer zum Theil als Oxyd, zum Theil aber auch als Oxydul enthalten, beide in einem verschiedenen Verhältniss, je nachdem das Glühen an der Luft kürzere oder längere Zeit dauerte. Schwache Salpetersäure löst aber auch aus dem geglühten Gemenge Ceroxydul auf.

Die später von Mosander (Pogg. Ann. Bd. 60. S. 297) angegebene Methode der Trennung ist folgende: Man fällt die gemengten Oxyde aus ihrer Auflösung in Chlorwasserstoffsäure mit einer Auflösung von Kalihydrat, giefst dann die klare über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, und eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat wieder darauf, mit welcher man die gefällten Oxyde durchschüttelt, während ein Strom von Chlorgas bis zur völligen Sättigung des Alkali's und der Flüssigkeit durchgeleitet wird, wodurch sich das Ceroxydul zu Ceroxyd oxydirt. Die Hydrate der Oxyde nehmen bei der Hineinleitung des Chlors ein anderes Ansehen an, das Volumen derselben nimmt ab, und ein schweres, hellgelbes oder vielmehr oranienrothes Pulver,

welches Ceroxyd ist, fällt zu Boden. Wenn das Chlor keine Veränderung mehr zu bewirken scheint, so wird die Flüssigkeit filtrirt; die Auflösung, welche stark nach unterchlorichter Säure riecht, wird mit Kalihydratauflösung im Ueberschuss gefällt, und die Fällung, welche beim Zutritt der Luft wieder gelb wird, von neuem derselben Behandlung mit Chlorgas unterworfen, wodurch man wiederum eine neue Menge von Ceroxyd erhält. Wird dieser Process fünf- bis sechsmal wiederholt, so erhält man endlich eine Auflösung, aus welcher Kalihydrat einen Niederschlag fällt, welcher an der Luft nicht gelb wird, und der mit Wasser angerührt, sich durch Behandlung mit Chlorgas vollständig auflöst, ohne eine Spur von gelbem Ceroxyd ungelöst zurückzulassen.

Das gesammelte Ceroxyd wird nach dem Auswaschen mit einer Auflösung von Kalihydrat gelinde digerirt, welches dann unterchlorichte Säure aufnimmt. Durch sehr schwache Salpetersäure wird darauf noch ein Rückhalt von Kali ausgezogen, worauf das Oxyd ausgewaschen und geglüht wird. Es ist Ceroxyd von citronengelber Farbe.

Aus der Auflösung wird durch Kalihydratauflösung das Lanthanoxyd gefällt.

Trennung des Lanthanoxyds von der Yttererde. — Das Lanthanoxyd giebt mit schwefelsaurem Kali ein ganz ähnliches Doppelsalz, wie die Oxyde des Cers, und dieses ist in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich. Es kann also auf ähnliche Weise, wie die Ceroxyde von der Yttererde getrennt werden.

Die Trennung des Lanthanoxyds von den übrigen Erden und den Alkalien geschieht wie die Trennung der Ceroxyde und der Yttererde von denselben.

---

## XVI. Didym.

Bestimmung des Didym's und des Didymoxyds. — Sie geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Ceroxyduls und des Lanthanoxyds vermittelst Ammoniaks, oder besser vermittelst einer Auflösung von Kalihydrat, durch welche es, wie

jene Oxyde, als Hydrat gefällt wird. Es hat eine bläulich-violette Farbe, absorbirt aber während des Waschens Kohlensäure aus der Luft, und ist nach dem Trocknen röthlich violett.

Trennung des Didymoxyds vom Lanthanoxyd. — Eine quantitative Trennung dieser Oxyde, die immer zusammen und gemeinschaftlich mit dem Ceroxydul vorkommen, ist noch unbekannt.

Eine annähernde Trennung des Didymoxyds vom Lanthanoxyd kann, nach Mosander (Pogg. Ann. Bd. 60. S. 307), auf folgende Weise bewirkt werden. Man bereitet die schwefelsauren Salze der beiden Oxyde. Löst man die gemischten Salze bei einer Temperatur, welche 7° C. nicht übersteigen darf, in 6 Theilen Wasser auf, und erhitzt die erhaltene Lösung bis zu 40° C., so wird eine Quantität von hell amethystfarbenem Lanthansalz abgesetzt, welches bei 10 bis 15mal wiederholter Behandlung farblos und fast rein wird. Die vom Lanthansalze getrennte amethystfarbene Lösung wird zur Trockniss verdampft, und das Salz vom Wasser befreit; es wird auf jene beschriebene Weise wiederum gelöst, die Lösung nun aber bis auf 50° C. erhitzt und, wenn sich kein Salz mehr absetzt, filtrirt. Die nun rothe Lösung verdünnt man mit einem gleichen Gewichte Wasser, das mit etwas Schwefelsäure angesäuert worden ist, und setzt sie an einem warmen Orte der Abdampfung aus. Es bilden sich nun mehrere Arten von Krystallen, von denen viele eine bedeutende Gröfse haben und zu Boden fallen. Wenn nur noch ein Sechstel der gewöhnlich gelben Flüssigkeit übrig ist, wird sie abgegossen, die am Boden liegende Salzkruste abgeschieden, und die gesammelten Krystalle mit siedendem Wasser geschüttelt, welches plötzlich abgegossen wird, wobei ihm eine Anzahl kleiner Krystalle folgen. Die zurückbleibenden grofsen Krystalle bringt man wiederum in Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an, dampft in zuvor beschriebener Weise ab, und trennt die grofsen rothen Krystalle; bei näherer Prüfung wird sich dann finden, dass diese ein Gemenge von zwei Arten sind. Die einen, welche in langen schmalen Prismen erscheinen, enthalten Lanthan-, Didymoxyd und auch Cer; die übrigen grofsen rothen Krystalle bestehen aus ziemlich reinem schwefelsauren Didymoxyd, aus dessen Lösung das Didymoxydhydrat durch Kalihydratauflösung gefällt wird. —

Trennung des Didymoxyds von den Ceroxyden. — Wenn man eine Auflösung, welche Didymoxyd und

Ceroxydul enthält, durch Kalihydrat gefällt hat, so trennt man die Oxyde, nach L. L. Bonaparte (Pogg. Ann. Bd. 59. S. 623), auf die Weise, dass man in den Hydraten das Ceroxydulhydrat sich zu Ceroxydhydrat oxydiren lässt, löst sie in Salpetersäure auf, entfernt den Ueberschuss davon durch Verdunsten bei gelinder Wärme, mengt den Rückstand mit sehr wenig Wasser, und tröpfelt eine gesättigte Auflösung von Valeriansäure hinein, so lange sich noch ein Niederschlag dadurch bildet. Der Niederschlag ist valeriansaures Ceroxyd, welches eine blassgelbe Farbe hat, und aus welchem das Ceroxyd durch ein Alkali oder durch Glühen abgeschieden und rein erhalten werden kann. Diese Trennung gründet sich darauf, dass valeriansaures Ceroxyd in verdünnter Salpetersäure wenig löslich ist, während sich valeriansaures Didymoxyd leicht darin auflöst, wiewohl es im Wasser unlöslich ist. Man kann daher aus einer neutralen Auflösung das Ceroxyd nicht durch eine bloſse Lösung eines valeriansauren Alkali's fällen, weil dann beide Oxyde niedergeschlagen werden. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Didymoxyd.

Mosander hat gezeigt, dass diese Trennungsmethode den Fehler aller Scheidungsarten des Ceroxyds von den Oxyden des Lanthans und Didyms hat, nämlich, dass sie nicht vollkommen ist, und nur zu den annähernden gehört. Das aufgelöste Didymoxyd enthält noch etwas Ceroxyd. — Ist Lanthanoxyd vorhanden gewesen, so fällt das valeriansaure Lanthanoxyd mit dem Ceroxyd.

Diese Trennung ist daher wohl der nicht vorzuziehen, nach welcher man das Didym vom Cer auf eine ähnliche Weise trennt, wie letzteres vom Lanthan, S. 73.

Trennung des Didymoxyds von der Yttererde und von den übrigen Erden. — Da das Didymoxyd, wie das Lanthanoxyd und die Ceroxyde, mit schwefelsaurem Kali ein Doppelsalz giebt, das in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali unauflöslich ist, so kann es auf dieselbe Weise, wie diese Oxyde, von jenen Basen getrennt werden.

---

# XVII. Zirconium.

Bestimmung des Zirconiums und der Zirconerde. — Das, was man bisher Zirconerde genannt hat, besteht nach L. Svanberg (Pogg. Ann. Bd. 65. S. 317 und Bd. 66. S. 309) aus mehreren Erden, deren charakteristische Eigenschaften noch nicht genau untersucht worden sind. Die Erde, welche man bis jetzt Zirconerde genannt hat, wird aus ihren Auflösungen durch reines Ammoniak und auch durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen, doch fällt das erstere sehr oft nur basische Salze, nicht reine Zirconerde. Die Fällungen mit Kali sind dagegen, nach Hermann, kalihaltig, weshalb in den meisten Fällen die Fällung mit Ammoniak doch den Vorzug verdient. Der ausgewaschene voluminöse Niederschlag wird nach dem Ausüfsen vorsichtig geglüht, wobei eine Feuerscheinung stattfindet, und dann gewogen.

Auch wenn eine Auflösung eines Zirconerdesalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali vermischt wird, so fällt, nach Berzelius (Pogg. Ann. Bd. IV. S. 136), Zirconerde nieder. Setzt man so viel schwefelsaures Kali in Krystallen hinzu, dass die Flüssigkeit damit gesättigt wird, so wird der gröfste Theil der Zirconerde niedergeschlagen; die vollkommene Ausscheidung derselben geschieht, wenn man die Säure in der Auflösung genau mit Kali neutralisirt. Es bildet sich hierbei eine basische schwefelsaure Zirconerde, die Kali enthält; sie ist in reinem Wasser zum Theil auflöslich, und muss deshalb mit Wasser, das etwas Ammoniak enthält, ausgewaschen werden. Das Salz wird hernach mit reiner Kaliauflösung gekocht, und es bleibt dann das Hydrat der Zirconerde rein zurück. Hierdurch kann die Zirconerde von manchen Substanzen getrennt werden.

Trennung der Zirconerde von den Erden und den Alkalien. — Die Zirconerde ist, wie die Ceroxyde, die Yttererde und vorzüglich die Beryllerde, in kohlensauren Alkalien auflöslich; besonders leicht aber löst sie sich, nach Berzelius, in Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali und Natron auf, jedoch wird die bereits gefällte Zirconerde sehr langsam von diesen Auflösungen gelöst. Wenn man aber eine Auflösung der Zirconerde in die Auflösungen von zweifach-kohlensaurem Kali oder Natron tröpfelt, so geschieht dies sehr schnell.

Aus der Lösung wird die Zirconerde gefällt, wenn die Flüssigkeit gekocht, darauf mit Chlorammonium versetzt und wieder gekocht wird. Ein Theil der Zirconerde ist nämlich von der überschüssigen Kohlensäure aufgelöst, und wird daher durchs Kochen gefällt; der andere Theil ist im einfach-kohlensauren Kali aufgelöst, und wird durch das Ammoniak des zersetzten Chlorammoniums gefällt.

Auf diese Weise könnte man die Zirconerde auch von der Thonerde trennen. Nach Hermann indessen löst sich die Zirconerde, wenn sie Thonerde enthält, nur unbedeutend in den kohlensauren Alkalien auf, so dass diese Trennungsmethode nicht gut angewandt werden kann. Man muss deshalb eine Auflösung von Kalihydrat zur Trennung beider Erden anwenden.

Man kennt noch keine zuverlässige Methode, die Zirconerde von den Ceroxyden und der Yttererde zu scheiden. Die beste, die man bis jetzt kennt, ist, nach Berzelius (Pogg. Ann. Bd. III. S. 208), folgende: Man versetzt die saure, kochende Auflösung mit schwefelsaurem Kali, wodurch der gröfste Theil der Zirconerde als basisches Salz niederfällt. Man setzt dann zur Auflösung, die sauer ist, ein wenig Ammoniak hinzu, aber nicht so viel, dass die freie Säure übersättigt wird; denn hierdurch würden die Ceroxyde und die Yttererde gefällt werden. Man wäscht die gefällte basische schwefelsaure Zirconerde mit reinem Wasser aus, wodurch indessen eine geringe Menge derselben aufgelöst wird. Sie wird darauf mit reiner Kaliauflösung so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Von der Beryllerde und Magnesia trennt man, nach Berthier, die Zirconerde auf dieselbe Weise vermittelst schweflichter Säure, wie man jene Erden von der Thonerde trennt (S. 60 u. S. 53).

Von den alkalischen Erden und den Alkalien wird die Zirconerde vermittelst Ammoniaks geschieden.

---

# XVIII. Mangan.

Bestimmung des Manganoxyduls. — Das Manganoxydul kann durch mehrere von den Reagentien niedergeschlagen werden, durch welche man die Talkerde, mit welcher es

in seinen chemischen Eigenschaften Aehnlichkeit hat, fällt. Das gewöhnliche Fällungsmittel des Manganoxyduls ist das kohlensaure Kali, oder besser noch das kohlensaure Natron, weil dies leicht frei von Kieselsäure zu erhalten ist. Dasselbe giebt mit dem kohlensauren Manganoxydul nicht ein unlösliches Doppelsalz, wie die kohlensaure Magnesia.

Es sind bei der Fällung des Manganoxyduls durch kohlensaures Alkali einige von den Vorsichtsmaafsregeln nothwendig, welche bei der quantitativen Bestimmung der Talkerde umständlich angegeben sind. Es ist gut, die Flüssigkeit nach dem Zusetzen des kohlensauren Alkali's etwas zu erwärmen; eine Fällung in der Kochhitze ist nicht nöthig. Auch braucht man nicht die von dem gefällten kohlensauren Manganoxydul getrennte Flüssigkeit bei starker Hitze bis zur Trockniss zu verdampfen.

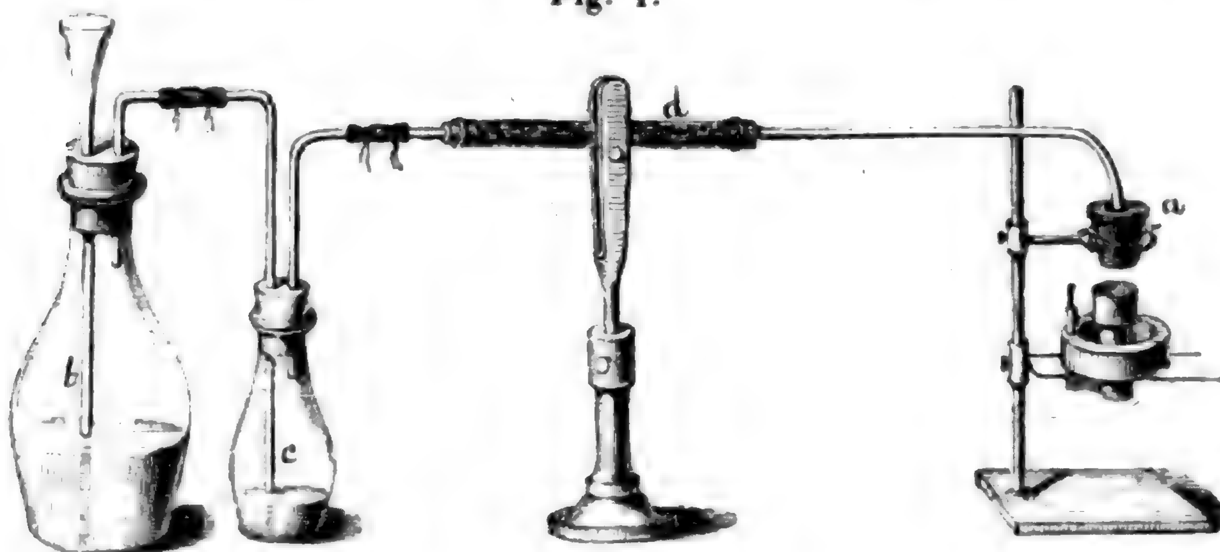
Das kohlensaure Manganoxydul ist im Wasser unauflöslich; es lässt sich daher besser als die kohlensaure Talkerde aussüfsen. Es wird darauf getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Durchs Glühen an der Luft verliert es seine Kohlensäure und verwandelt sich in braunes Manganoxyd-Oxydul, wozu indessen eine ziemlich starke Glühhitze, die jedoch nur Rothglühhitze zu sein braucht, nothwendig ist. Aus dem Gewichte des Oxyd-Oxyduls berechnet man nun die Menge des Oxyduls, wenn das Mangan als solches in der untersuchten Substanz vorhanden war. — Das Manganoxyd-Oxydul ist eine bestimmte Oxydationsstufe des Mangans, die sich durchs Glühen nicht verändert.

Ebelmen hat vorgeschlagen, die Manganniederschläge, deren Mangangehalt man bestimmen will, durch Behandlung mit Wasserstoffgas in Manganoxydul zu verwandeln. Es kann dies am leichtesten dadurch geschehen, dass man das kohlensaure Manganoxydul in einem kleinen gewogenen Porcellan- oder Platintiegel (*a*), Fig. 1 (s. f. S.), glüht, während durch den Platindeckel desselben, der in der Mitte ein Loch hat, ein Strom Wasserstoffgas geleitet wird, welches, auf die gewöhnliche Weise (in *b*) entwickelt, durch Schwefelsäure (*c*) und durch eine Chlorcalciumröhre (*d*) getrocknet werden kann. Der Deckel wird auf den Tiegel gesetzt; das Gas entweicht zwischen Deckel und Tiegel. Nach dem Glühen muss das Wasserstoffgas noch bis zum vollständigen Erkalten des Tiegels in denselben geleitet werden, worauf derselbe mit aufgelegtem Deckel gewogen wird.

Diese Methode ist etwas umständlicher als die Bestimmung des Mangans als Oxyd-Oxydul, und ist auch nicht völlig so ge-

nau, als diese. Das Oxydul verändert sich durch längeres Ste-

Fig. 1.




hen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, und oxydirt sich höher. Bei der Auflösung des Oxyduls in Chlorwasserstoffsäure darf nicht der schwächste Chlorgeruch bemerkbar werden. Ist dies der Fall, so ist entweder die Reduction nicht völlig bis zum Oxydul geführt worden, oder das Oxydul hat sich beim Erkalten etwas höher oxydirt, was leicht der Fall sein kann, wenn man mit dem Hineinleiten des Wasserstoffgases zu früh aufhört.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Manganoxydul gefällt werden soll, bedeutende Mengen von Chlorammonium oder von anderen ammoniakalischen Salzen enthalten, so muss man sie so lange mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali kochen, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrzunehmen ist. Durch das lange Kochen, besonders bei sehr concentrirten Auflösungen und bei kleinen Manganmengen wird das weifse kohlensaure Manganoxydul durch Oxydation braun. Nach dem Aussüfsen wird es ebenfalls geglüht; nach dem Glühen besteht der Niederschlag aus Oxyd-Oxydul.

Bei Gegenwart von ammoniakalischen Salzen muss man übrigens darauf sehen, dass dieselben durch Kochen mit einem hinreichenden Zusatz von kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt werden, weil sonst ein Theil des Manganoxyduls ungefällt in der Auflösung bleiben kann.

Das Manganoxydul wird auch durch Kalihydratauflösung, wie die Talkerde, gefällt. Der Niederschlag, der Manganoxydulhydrat ist, sieht erst weifs aus, aber während des Aussüfsens, verändert er auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe durch Anziehung von Sauerstoff, und wird von der Oberfläche aus braun-

schwarz. Man verwandelt diesen Niederschlag durch starkes Glühen ebenfalls in Manganoxyd-Oxydul.

Indessen nur in wenigen Fällen bedient man sich des reinen Kali's zur Fällung des Manganoxyduls, man zieht gewöhnlich das kohlensaure Alkali vor.

Das Manganoxydul kann zwar, wenn es in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher keine andere Substanz quantitativ geschieden werden soll, und die aufser Manganoxydul keine feuerbeständigen Bestandtheile enthält, als schwefelsaures Salz bestimmt werden; doch geschieht dies nicht so gut, wie bei der Talkerde. Wenn nämlich schwefelsaures Manganoxydul beim Zutritt der Luft geglüht wird, so verliert es einen geringen Theil seiner Säure, und daher kommt es, dass nach dem Glühen eine sehr kleine Menge des Salzes durch Wasser nicht mehr aufgelöst wird. Indessen ist diese Menge eigentlich nur sehr gering, wenn das schwefelsaure Manganoxydul schwach geglüht worden ist, und in sehr vielen Fällen kann auf diese Weise das Manganoxydul auf eine wenig umständliche Weise quantitativ bestimmt werden. Das Verfahren ist hierbei übrigens ganz eben so, wie das bei der Talkerde, welches oben, S. 33, beschrieben ist. Es ist hierbei gut, einen sehr grofsen Ueberschuss von Schwefelsäure zu vermeiden, da es schwer ist, denselben ohne Verlust am Rückstande zu verjagen; ist aber doch in der Auflösung ein grofser Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden, so muss derselbe erst in der Platinschale abgedampft werden.

Bestimmung des Manganoxyds. — Ist in einer Flüssigkeit das Mangan als Oxyd oder Chlorid enthalten, so kann man dasselbe durch Ammoniak ganz vollständig niederschlagen. Das Manganoxyd fällt vollkommen durch Ammoniak, auch bei Gegenwart von einer grofsen Menge ammoniakalischer Salze. Das niedergeschlagene Manganoxyd verwandelt sich durch starkes anhaltendes Glühen in Manganoxyd-Oxydul. Man kann dasselbe auch vermittelst Wasserstoffgas leicht in Manganoxydul verwandeln.

Glaubt man indessen, dass der erhaltene Niederschlag von Manganoxyd nicht vollständig rein sei, oder hat man das in der Natur vorkommende Manganoxyd oder Manganoxydhydrat zu untersuchen, so kann man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure behandeln. Das Manganoxyd wird von derselben beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zu Manganchlorür aufgelöst, und aus dieser Auflösung kann durch kohlensaures Kali oder Natron kohlen-

saures Manganoxydul gefällt werden, welches man durch Glühen in Oxyd-Oxydul verwandelt.

Die Menge des Mangans und des Sauerstoffs im Manganoxyd, und namentlich im Manganoxydhydrat, welches in der Natur vorkommt, und mit dem oft der Braunstein verwechselt, verunreinigt und verfälscht wird, kann übrigens auf eine ähnliche Weise bestimmt werden, wie im Mangansuperoxyde (Braunstein).

Bei Verbindungen, welche in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, kann man leicht ermitteln, welche von beiden Oxydationsstufen darin vorhanden ist Wird nämlich beim Erhitzen Chlorgas entwickelt, so hatte man Manganoxyd, wenn nicht, so Oxydul in der Verbindung. Ist aber Oxydul neben Oxyd vorhanden, so ist es nicht leicht, die Gegenwart von ersterem zu erkennen. — Ist hingegen die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich oder zersetzbar, so war es bisher sehr schwer, zu bestimmen, ob ihr Mangangehalt von Oxyd oder von Oxydul herrühre. Gewöhnlich nahm man an, dass letzteres als starke Base in den Silicaten enthalten sei, auch wenn deren rothe oder braune Farbe auf Oxyd deuten möchte. Aus dem Verlust bei der Analyse aber den Sauerstoffgehalt im Manganoxyd zu bestimmen, ist aufserordentlich unsicher. Nach Berzelius (Jahresbericht, 20ster Jahrgang. S. 189) giebt es jedoch jetzt eine sehr einfache Methode, darüber völlig sichere Kenntniss zu erlangen, die darin besteht, dass man die Verbindung mit Fluorwasserstoffsäure zersetzt, die immer eine dem Oxydationsgrade des Mangans entsprechende Fluorverbindung giebt. Von dem Oxydul erhält man eine in der Säure wenig lösliche, weifse oder blassrosenrothe, von dem Oxyd hingegen eine leichtlösliche tiefrothe Verbindung, die beim Verdunsten der überschüssigen Säure in schwarzen Krystallen anschiefst.

Bestimmung des Mangansuperoxyds. — Soll in diesem, oder in dessen Hydrate, wenn beide im Zustand der Reinheit untersucht werden können, der Gehalt an Mangan bestimmt werden, so geschieht dies wie beim Manganoxyd. Entweder verwandelt man die Verbindung in Manganoxyd-Oxydul, indem man sie so lange glüht, bis sie dadurch nicht mehr an Gewicht abnimmt, wozu ein stärkeres und anhaltenderes Glühen gehört, als wenn kohlensaures Manganoxydul in dieselbe Verbindung verwandelt werden soll; oder man reducirt das Superoxyd durch Wasserstoffgas; oder endlich, man löst durchs Erhitzen das Superoxyd in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung des

Manganchlorürs durch kohlensaures Alkali kohlensaures Manganoxydul.

Es ist hier zu bemerken, dass das Manganoxyd-Oxydul die einzige Oxydationsstufe des Mangans ist, welche sich durchs Glühen nicht verändert. Manganoxydul und kohlensaures Manganoxydul können leicht darin verwandelt werden, wenn man sie in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge glüht, und den Zutritt der atmosphärischen Luft nicht verhindert. Manganoxyd und Mangansuperoxyd verwandeln sich erst durch eine anhaltendere Erhitzung in Manganoxyd-Oxydul. Man muss in diesem Falle so lange glühen und wägen, bis das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr verändert.

Auf diese Weise indessen untersucht man gewöhnlich nicht den in der Natur vorkommenden Braunstein, welchen man zu technischen Zwecken anwendet; denn hierzu ist es von geringem Gewicht, die Menge des in ihm enthaltenen Mangans kennen zu lernen, sondern man will durch die Untersuchung die Menge des wahren Superoxyds bestimmen, die in einem unreinen Braunsteine enthalten ist.

Hierzu hat man eine Menge von Methoden, die ihren Zweck mehr oder minder gut erfüllen.

Der käufliche Braunstein muss in einem sehr fein zerriebenen Zustand angewandt und zu der Untersuchung bei der Kochhitze des Wassers getrocknet werden. Eine bestimmte Menge desselben, so viel als man zur Untersuchung anwenden will, bringt man in einen kleinen Glaskolben von beistehender Form, *a*. Man hat denselben aus einem Stücke einer Glasröhre, die

Fig. 2.

von starkem schwer schmelzbaren Glase sein muss, geblasen, und darauf gewogen. Hierauf wird er mit Braunstein gefüllt und wieder gewogen. Man zieht dann die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dass dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie es die obenstehende Figur *a* zeigt. Der Appa-

rat wird darauf wieder gewogen, und mit einer gewogenen Chlorcalcium-Röhre *b* so in Verbindung gebracht, dass die Spitze durch den einen Kork der Röhre luftdicht geleitet wird. Wenn der Apparat so zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch vermittelst einer Spirituslampe. Es entweicht dadurch der ganze Wassergehalt des Braunsteins (vom Manganoxydhydrat herrührend, womit gewöhnlich das Superoxyd verunreinigt ist) und ein Theil des Sauerstoffs. Durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe treibt man alles Wasser in die Chlorcalcium-Röhre, was wegen des zugleich entweichenden Sauerstoffgases gut gelingt. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *c* ab, weil gewöhnlich ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze bei *d* hängen bleibt, und wägt die Chlorcalciumröhre *b* mit der Spitze. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie, so wie auch die Retorte *a*. Nachdem man zu dem Gewicht derselben das der getrockneten Spitze hinzugerechnet hat, erfährt man durch den Gewichtsverlust derselben das gemeinschaftliche Gewicht des entwichenen Sauerstoffs und des Wassers. Die Gewichtszunahme der Chlorcalcium-Röhre *b*, nach Abzug des Gewichts der getrockneten Spitze, zeigt die Menge des Wassers an. — Durchs Glühen in der Retorte ist es indessen nicht möglich gewesen, das Superoxyd des Mangans vollständig in Oxyd-Oxydul zu verwandeln. Man schüttet deshalb das in der Retorte erhitzte Oxyd in einen kleinen Platintiegel, und glüht es so lange, bis es nach wiederholten Wägungen keinen Gewichtsverlust mehr zeigt und sich vollständig in Oxyd-Oxydul verwandelt hat. Aus der Menge des in der Retorte und im Platintiegel entwichenen Sauerstoffs berechnet man die Menge des Superoxyds im Braunstein.

Wenn der Braunstein mit kohlensauren Erden gemengt ist, wie dies häufig vorkommt, so wird diese Bestimmung ungenau, weil alsdann mit dem Sauerstoff auch Kohlensäure entweicht. Man muss ihn in diesem Falle in fein gepulvertem Zustande längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein muss, behandeln. Diese wirkt nicht auf reines Mangansuperoxyd. Für technische Zwecke muss oft das Gewicht derselben bestimmt werden, und dies geschieht am besten, wenn man eine gewogene Menge des Braunsteins nach der Behandlung mit der verdünnten Säure, wenn dieselbe nach längerer Digestion nichts mehr aufgelöst hat, bei der Kochhitze des Wassers trocknet und wägt; der Gewichtsun-

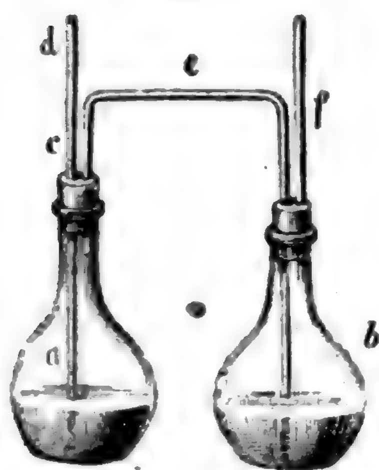
terschied giebt die Menge der aufgelösten kohlensauren Erden an.

Dieser Versuch muss mit grofser Sorgfalt angestellt werden, weil eine kleine Menge von Sauerstoff einer grofsen Menge von Superoxyd entspricht. Es giebt indessen andere Methoden, bei welchen mit geringerer Mühe befriedigende Resultate erhalten werden können.

Eine der besten Methoden ist die von Fresenius und Will (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 49. S. 137.), welche eine Modification der Methoden von Berthier und Thomson ist, und darauf beruht, dass entweder freie Oxalsäure mit Mangansuperoxyd oxalsaures Manganoxydul bildet, oder ein neutrales oxalsaures Salz bei Zusatz von Schwefelsäure schwefelsaures Manganoxydul erzeugt, während in beiden Fällen Kohlensäure entweicht. Aus der Menge der letzteren berechnet man die Menge des reinen Mangansuperoxyds im untersuchten Braunstein.

Zu diesem Versuche wählt man zwei kleine Kölbchen, welche ungefähr 4 bis 5 Loth Wasser fassen können, von dünnem Glase, damit sie von nicht zu bedeutendem Gewichte sind, *a* und *b*; das zweite, *b*, kann etwas kleiner als *a* sein. In *a* bringt man die Menge des zu untersuchenden Braunsteins, ungefähr 2 bis 3 Grammen, den man vorher fein zerrieben, bei der Kochhitze des Wassers getrocknet und gewogen hat. Man schüttet ferner $2\frac{1}{2}$ Theile gepulvertes oxalsaures Kali (durch Sättigen von käuflichem sauren oxalsauren Kali mit kohlensaurem Kali, und Krystallisation der Auflösung erhalten) oder etwas weniger neutrales oxalsaures Natron, und so viel Wasser hinzu, dass das Kölbchen *a* bis zu einem Drittel gefüllt ist. In den Kolben *b* bringt man concentrirte englische Schwefelsäure, und füllt ihn damit bis zur Hälfte. Man versieht beide Kolben mit Korken, durch welche zwei Röhren geführt sind. Die Röhre *c* wird an ihrem obern Ende *d* mit einem Wachskügelchen luftdicht verschlossen. Das andere Ende, das beinahe bis zum Boden der Flüssigkeit geht, ist offen; die Röhre *e*, welche beide Kolben verbindet, und von der das in *b* hineinreichende Ende fast bis auf den Boden des Gefäfses geht, ist an beiden Enden offen, und

Fig. 3.



eben so die Röhre *f*. Man tarirt den ganzen Apparat auf einer Wage genau, was gut angeht, da derselbe, wenn man möglichst dünne Gläser anwendet, von einem Gewichte von ungefähr 100 Grammen zusammengesetzt werden kann.

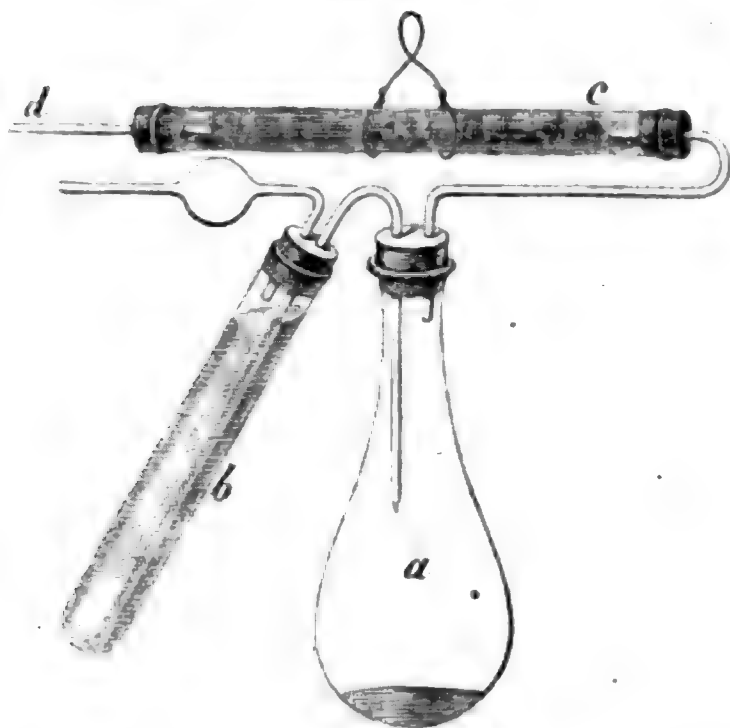
Man bringt alsdann an das obere Ende der Röhre *f* einen durchbohrten Kork an, und saugt etwas Luft aus dem Apparat. Dadurch fliefst etwas Schwefelsäure nach *a* über, und es entwickelt sich sogleich Kohlensäuregas, welches nur aus der Flasche *b* durch die Röhre *f* entweichen kann; der Wasserdampf, welchen das Gas mit sich führt, wird durch die Schwefelsäure der Flasche *b* zurückgehalten. Wenn die gleichmäfsige Entwicklung der Kohlensäure nachgelassen hat, wiederholt man das Aussaugen der Luft, und lässt etwas Schwefelsäure dadurch von Neuem in die Flasche *a* fliefsen. Nach einer Viertel- oder halben Stunde hört gewöhnlich die Gasentwicklung auf, die Anfangs oft röthliche Farbe der Flüssigkeit ist verschwunden, und das Braunsteinpulver hat seine schwarze Farbe verloren. Man saugt darauf noch mehr Luft aus, um noch mehr Schwefelsäure in die Flasche *a* zu bringen, damit die Flüssigkeit sich erhitze, und die aufgelöste Kohlensäure ausgetrieben wird; hierauf nimmt man das Wachskügelchen bei *d* fort, saugt atmosphärische Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und wägt ihn darauf. Der Gewichtsverlust zeigt die verjagte Kohlensäure an, aus deren Gewicht man die Menge des Superoxyds im Braunstein berechnet.

Diese Untersuchung giebt recht genaue Resultate. Nur in dem Falle, wenn, wie häufig, der käufliche Braunstein kohlensaure Erden enthält, wird auch hier das Resultat ungenau. Es ist dann ebenfalls nöthig, den Braunstein vor der Untersuchung vermittelst verdünnter Salpetersäure von denselben zu reinigen.

Wenn man, wegen Mangel einer Wage, die eine Belastung von mehr als 100 Grammen erträgt, diesen Versuch mit einer Wage, die nur eine geringere Belastung von ungefähr 50 bis 60 Grammen aushält, anstellen will, so kann man den Apparat in etwas modificiren. Man bringt die gewogene Menge des Braunsteins in *a* und fügt die gehörige Menge oxalsaures Alkali und Wasser hinzu. In *b* bringt man Schwefelsäure, die mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist. Der Apparat, mit der Chlorcalcium-Röhre *c*, wiegt nur 50 bis 60 Grammen. Nachdem er genau tarirt ist, neigt man ihn, wodurch mehr

oder weniger Schwefelsäure, je nachdem man ihn mehr oder weniger neigt, in *a* überfliefst. Die entweichende Kohlensäure geht durch die Röhre *c*, und setzt in derselben das Wasser ab. Nachdem man nach und nach alle Schwefelsäure aus *b* in *a* gebracht, und die Gasentwicklung vollkommen aufgehört hat, saugt man aus der Spitze *d*, auf welche man, um sie nicht mit den Lippen zu benetzen, einen durchbohrten Kork aufsetzen kann, atmosphärische Luft durch den Apparat. — Aus dem Gewichtsverlust, durch Kohlensäure entstanden, bestimmt man die Menge des Superoxyds.

Fig. 4.




Eine zweite gute Methode, einen käuflichen Braunstein schnell zu untersuchen, gründet sich darauf, dass das Chlor, welches aus Chlorwasserstoffsäure durch denselben entwickelt wird, Kupferchlorür bildet, wenn es mit einem Ueberschuss von Kupfer in Berührung kommt. Die Methode ist von Fuchs zur Bestimmung des Eisenoxyds angegeben, und von Fikentscher auf Untersuchung des Braunsteins angewandt worden. (Journ. für pr. Chem. Bd. 17. S. 173.)

Eine gewogene Quantität des Braunsteins im fein geriebenen und getrockneten Zustande von ungefähr 3 bis 4 Grm. bringt man in einen Kolben, dessen Mündung mit einem Korke verschlossen werden kann, durch welchen eine enge Glasröhre geht. Man übergiefst den Braunstein mit etwas Wasser, bringt ungefähr 2 Loth recht blank gescheuerte, nicht zu dünne Kupferstreifen hinein, die man vorher genau gewogen hat, und darauf so viel Chlorwasserstoffsäure, als zur Auflösung des Braunsteins nothwendig ist, worauf man den Kolben sogleich mit dem Korke verschliefst. Man lässt das Ganze erst einige Zeit in der Kälte stehen, digerirt dann den Braunstein bis zur Auflösung, und kocht zuletzt einige Zeit, worauf man die Mündung des Glasröhrchens

sogleich mit einem Wachskügelchen verschliefst. Während der Auflösung des Braunsteins darf keine Spur von Chlor sich entwickeln, was der Fall sein würde, wenn man eine sehr starke Chlorwasserstoffsäure und plötzliches starkes Erhitzen anwenden wollte. Nach dem Erkalten nimmt man die Kupferstreifen heraus, spült sie mit Wasser gut ab, trocknet sie und wägt sie. Aus dem Gewichtsverluste des Kupfers berechnet man die Menge des Superoxyds im käuflichen Braunstein.

Das gebildete Kupferchlorür bleibt theils in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, theils scheidet es sich als weifses Pulver aus. Sollte etwas davon auf den Kupferstreifen fest sitzen, so behandelt man dieselben mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure und darauf sogleich mit Wasser.

Diese Methode giebt gewöhnlich nicht völlig so genaue Resultate, wie die vorher beschriebene, hat aber den Vortheil, dass eine Einmengung von kohlensauren Erden im Braunstein durchaus von keinem Nachtheil ist.

Dagegen kann man durch diese Methode ein ungenaues Resultat erhalten, wenn der Braunstein eine beträchtliche Menge von Eisenoxyd enthält, wodurch der Gehalt an Superoxyd zu grofs ausfallen würde, weil das gebildete Eisenchlorid ebenfalls auf Kosten des Kupfers in Eisenchlorür verwandelt wird. Man muss alsdann eine zweite Probe mit dem Braunstein auf die Weise anstellen, dass man eine eben so grofse Menge Braunstein wie vorher mit Chlorwasserstoffsäure im offnen Kolben so lange kocht, bis alles Chlor entwichen ist, dann eine gewogene Menge von Kupferstreifen hineinbringt, den Kolben mit dem Korke verschliefst, und nun so verfährt, wie oben angegeben ist. Den geringeren Kupferverlust, den man durch die zweite Probe erhalten hat, zieht man von dem in der ersten Probe erhaltenen ab; die Differenz ist alsdann die wahre Menge des Kupfers, nach welchem man die des Superoxyds berechnen muss.

Diese beiden Methoden verdienen wegen der Genauigkeit und schnellen Ausführung vor allen übrigen den Vorzug. Es sollen indessen noch einige andere angegeben werden, nach welchen man ebenfalls ziemlich befriedigende Resultate erhält.

Man entwickelt aus einer gewogenen Menge von fein zerriebenem und getrocknetem Braunstein Chlor vermittelst Chlorwasserstoffsäure, und verwandelt durch dasselbe schweflichte

Säure in Schwefelsäure, deren Gewicht man bestimmt. Diese Methode ist zuerst von Duflos, später auch von Ebelmen angewandt worden.

Man führt die Untersuchung auf die Weise am besten aus, dass man zuerst eine nicht zu concentrirte Auflösung von Chlorbaryum mit etwas so verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass durch die Hinzufügung derselben keine Fällung von Chlorbaryum entsteht. Man leitet in dieselbe so lange Schweflichtsäuregas, bis dieselbe stark darnach riecht. Die Flüssigkeit wird in der Flasche mit einem passenden Stöpsel luftdicht verschlossen; man lässt sie sich klar absetzen, wenn durch die schweflichte Säure eine Spur von Schwefelsäure in die Chlorbaryumauflösung geführt sein sollte.

Die gewogene Menge des zu untersuchenden Braunsteins wird in einen Kolben geschüttet, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und sogleich mit einem Korke luftdicht verschlossen, der mit einer zweimal rechtwinklicht gebogenen Glasröhre versehen ist. Der freie, längere Schenkel wird in eine Flasche geführt, in welche man die mit schweflichter Säure gesättigte Chlorbaryumauflösung gegossen hat, und zwar durch einen Kork, mit welchem diese Flasche, aber nicht luftdicht, verschlossen werden kann. Man erhitzt nun den Kolben so lange, bis der Braunstein aus der Chlorwasserstoffsäure kein Chlor mehr entwickelt, was man an der Auflösung des Braunsteins und dem Verschwinden der braunen Farbe der Auflösung erkennt. Zuletzt muss man den Inhalt des Kolbens zum Kochen bringen, und ein Uebersteigen der Flüssigkeit in den Kolben zu vermeiden suchen. Das Chlor wird aus dem Kolben durch die sich zuletzt entwickelnden Dämpfe der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers vollständig ausgetrieben, und schnell durch die Flüssigkeit der Flasche absorbirt. Wenn man glaubt, dass alles Chlor sich entwickelt hat, wird die Flasche so gesenkt, dass die Mündung der Röhre aus der Flüssigkeit kommt; man hört alsdann mit dem Kochen auf, spült die Röhre gut ab und verschliefst die Flasche mit einem passenden Korke.

Die Flüssigkeit muss nach Beendigung des Versuchs noch stark nach schweflichter Säure riechen, und es ist in derselben ein bedeutender Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entstanden. Diesen kann man entweder sich gut absetzen lassen, und ihn filtriren, wobei man indessen während des Filtrirens den Zutritt der Luft so viel als möglich verhüten

muss, weil dadurch die Menge der schwefelsauren Baryterde sich vergröfsern würde; oder man bringt unmittelbar nach Beendigung des Kochens die Flüssigkeit in der Flasche auch zum Kochen, um die schweflichte Säure aus derselben zu vertreiben, worauf man dann erst die schwefelsaure Baryterde filtrirt. Aus der Menge derselben berechnet man die des Superoxyds im angewandten Braunstein.

Die Vorzüge dieser Methode bestehen darin, dass weder die Gegenwart der kohlensauren Erdsalze, noch die des Eisenoxyds nachtheilig wirkt, und dass ein Fehler in dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde einen nicht grofsen Einfluss auf die Menge des zu berechnenden Superoxyds hat. Sie hat dagegen den Nachtheil, dass in einer Auflösung von schweflichter Säure sich äufserst leicht durch den Zutritt der Luft Schwefelsäure bildet.

Aehnlich dieser Methode ist die, dass man das aus einer gewogenen Menge von Braunstein vermittelst Chlorwasserstoffsäure entwickelte Chlor in eine Flasche leitet, in welchem eine gewogene Menge sehr fein zerriebenes Quecksilberchlorür in Wasser suspendirt ist. Die Gasentwicklung muss äufserst langsam stattfinden, und das Quecksilberchlorür oft bewegt werden, damit es sich nicht auf dem Boden festsetzt, denn die Absorption findet weit langsamer statt als durch schweflichte Säure. Auch muss man darauf sehen, dass kein Chlor entweicht. Es wird durch das Chlor das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid verwandelt, das sich auflöst. — Nach dem Versuche filtrirt man das unaufgelöste Chlorür, wäscht es aus, trocknet, wägt es, und berechnet aus der Menge des aufgelösten die Menge des Superoxyds im Braunstein.

Sehr häufig wird, namentlich in Fabriken, der käufliche Braunstein auf die Weise geprüft, dass man das vermittelst Chlorwasserstoffsäure entwickelte Chlor durch Kalkmilch absorbiren lässt, und den erhaltenen Chlorkalk einer chlorometrischen Untersuchung unterwirft (siehe Chlor und Chlorkalk).

Otto hat eine Braunsteinprobe angegeben, die darin besteht, dass man durch das vermittelst Chlorwasserstoffsäure entwickelte Chlor eine bestimmte Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt. Levol hat diese Methode, die für praktische Zwecke sehr brauchbar ist, dahin modificirt, dass er eine bestimmte Menge von reinem Eisen, welche der des zu untersuchenden Braunsteins entspricht, in Chlorwasserstoff-

säure auflöst, und dann den Braunstein in die Auflösung bringt, wodurch das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt werden muss.

Trennung des Manganoxyduls von anderen Basen. — Da das Manganoxydul nicht durch Ammoniak gefällt wird, wenn die Auflösung sehr viel Chlorammonium enthält, so trennt man das Oxydul oft von Basen, welche durch Ammoniak vollständig gefällt werden, durch das letztere, nachdem man dafür gesorgt hat, dass ammoniakalische Salze hinlänglich vorhanden sind. Selbst wenn auf diese Weise eine vollständige Trennung bewirkt wäre, was übrigens nur selten der Fall zu sein pflegt, so ist hierbei die Vorsichtsmaaſsregel zu beobachten, den Niederschlag bald, und gegen den Zutritt der Luft geschützt, zu filtriren, weil in der ammoniakalischen Auflösung das Manganoxydul sich höher oxydirt, und sich als Oxyd abscheidet. Es ist dies bei der Untersuchung manganhaltiger Verbindungen ein sehr unangenehmer Umstand, und darum muss man das Mangan oft in sehr kleinen Quantitäten aus vielen Substanzen, die man von einander getrennt hat, abscheiden. Denn bildet sich in der Flüssigkeit nach der Fällung einer Base während des Filtrirens derselben Manganoxyd, so wird durch dasselbe die Fällung verunreinigt. Es ist daher oft schwer, mit einem Male eine vollständige Trennung des Mangans zu bewirken.

Trennung des Manganoxyduls von der Zirconerde. — Die beste Trennung beider Substanzen geschieht, wenn man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung derselben kohlensaure Baryterde setzt, und das Ganze einige Zeit in der Kälte stehen lässt. Die Zirconerde wird dadurch gefällt, während das Manganoxydul aufgelöst bleibt. Es ist rathsam, hierbei den Zutritt der Luft zu vermeiden. Die Fällung wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man zuerst vermittelst Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde aus, und fällt sodann das Manganoxydul. — Die Mengung der gefällten Zirconerde mit kohlensaurer Baryterde wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und sodann die Zirconerde gefällt.

Diese Trennung ist offenbar besser, als die vermittelst Ammoniaks nach einem Zusatze von Chlorammonium, weil es nach dieser sehr schwer ist, die gefällte Zirconerde rein von Manganoxyd zu erhalten.

Die Trennung kann auch auf die Weise geschehen, dass man zu der Auflösung beider Substanzen Weinsteinsäure, und darauf Ammoniak im Ueberschuss setzt, wodurch kein Niederschlag entsteht, und sodann durch Schwefelammonium das Mangan als Schwefelmangan fällt. Die Scheidungsmethode ist ganz ähnlich der der Zirconerde vom Eisenoxyd, welche weiter unten wird beschrieben werden (S. 111.).

Trennung des Manganoxyduls von den Oxyden des Cers, Lanthans und Didyms. — Sie geschieht am besten auf die Weise, dass man diese Oxyde aus einer Auflösung, die selbst schwach sauer sein kann, durch schwefelsaures Kali fällt, und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kali die Fällung auswäscht. Das Manganoxydul bleibt in der Auflösung.

Diese Trennung ist der vorzuziehen, jene Oxyde nach einem Zusatze eines ammoniakalischen Salzes durch Ammoniak zu fällen.

Trennung des Manganoxyduls von der Yttererde. — Die beste Trennung beider, besonders wenn der Gehalt der Yttererde an Manganoxydul nicht sehr bedeutend ist, ist folgende. Man löst beide Erden in Chlorwasserstoffsäure auf, und leitet durch die Auflösung einen langsamen Strom von Chlorgas, wodurch das Mangan in Manganchlorid verwandelt wird. Wenn die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, setzt man zu derselben sogleich eine hinreichende Menge von kohlensaurer Baryterde, wodurch in der Kälte Manganoxyd gefällt wird. Man filtrirt nach einiger Zeit. Die Fällung, welche auch noch überschüssig zugesetzte kohlensaure Baryterde enthält, wird in Chlorwasserstoffsäure durch Erhitzen gelöst, und aus derselben, nachdem die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt worden ist, das Manganoxydul gefällt. — Aus der Auflösung wird, ebenfalls nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure, die Yttererde niedergeschlagen.

Enthält die Yttererde sehr viel Manganoxydul, so ist es möglich, dass mit dem Manganoxyd etwas Yttererde gefällt worden ist. Man muss dann das durch Glühen erhaltene Manganoxyd-Oxydul in Chlorwasserstoffsäure auflösen und auf Yttererde prüfen.

Diese Trennung ist der vorzuziehen, die Yttererde unmittelbar durch Ammoniak zu fällen, nachdem man zu der Auflösung so viel eines ammoniakalischen Salzes gesetzt hat, um das Manganoxydul aufgelöst zu erhalten.

**Trennung des Manganoxyduls von der Thorerde.** — Sie geschieht am besten auf die Weise, wie das Ceroxydul vom Manganoxydul geschieden wird.

**Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde und der Beryllerde.** — Von der Thonerde und der Beryllerde pflegt man das Manganoxydul durch Ammoniak und Chlorammonium zu trennen. Es fällt indessen, wenn auch viel Chlorammonium in der Flüssigkeit enthalten ist, durch reines Ammoniak mit der Thonerde und Beryllerde etwas Manganoxydul. Man sieht dies daran, dass die gefällten Erden sich bald an der Luft etwas bräunlich färben, weil die kleine Menge des gefällten Manganoxyduls durch den Zutritt der Luft in Oxyd verwandelt wird. Die gefällte Thonerde und Beryllerde muss daher durch reine Kaliauflösung wieder aufgelöst werden, wobei das Manganoxyd unaufgelöst zurückbleibt: überhaupt muss man so verfahren, wie man bei der Trennung der Talkerde von der Thonerde durch Ammoniak zu verfahren pflegt, und wie es oben, S. 49, angegeben ist.

Man trennt auch Thonerde vom Manganoxydul unmittelbar durch Kali, wenn man die Auflösung beider mit einem Uebermaafse von reiner Kaliauflösung gelinde kocht. Diese Methode ist indessen zu verwerfen, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist, da dann bei demselben viel Thonerde bleibt, die durch Kochen mit einer grofsen Menge von Kalilösung nicht geschieden werden kann. Sind indessen viele ammoniakalische Salze in der Flüssigkeit, so ist es besser und minder kostspielig, diese durch kohlensaures Kali in der Hitze zu zersetzen.

Das Manganoxydul kann von der Thonerde auch vermittelst kohlensaurer Baryterde auf eine ähnliche Weise getrennt werden, wie man Magnesia von Thonerde trennt (S. 52).

Setzt man zu der Auflösung der Substanzen Weinsteinsäure und darauf Ammoniak, wodurch kein Niederschlag erfolgt, so kann man das Manganoxydul als Schwefelmangan fällen. Aus der getrennten Flüssigkeit können diese Erden erhalten werden, wenn man sie abdampft und den trocknen Rückstand glüht (man sehe weiter unten die Scheidung der Zirconerde vom Eisenoxyd, S. 112.).

Durch zweifach-kohlensaures Kali kann das Manganoxydul nicht von der Thonerde getrennt werden, weil das Manganoxydul in zu geringer Menge vom zweifach-kohlensauren Kali aufgelöst wird.

Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Talkerde geschieht auf folgende Weise: Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorammonium versetzt, dass durch nachher hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, wenn durch die Sättigung mit Ammoniak eine hinreichende Menge eines ammoniakalischen Salzes entsteht. Man setzt darauf so viel Schwefelammonium hinzu, bis alles Manganoxydul als Schwefelmangan gefällt ist. Hierbei ist es nicht nothwendig, dass das Schwefelammonium kein freies Ammoniak enthalte. Das Manganoxydul wird als Schwefelmangan mit fleischrother, bei gröfserer Menge mit mehr ins Rothe spielender Farbe gefällt. Es enthält kein Schwefelmagnesium, wenn nicht zu wenig Schwefelammonium hinzugefügt worden war. Wenn sich alles vollständig abgesetzt hat, wird es filtrirt; wollte man früher filtriren, so würde die Flüssigkeit zu langsam durchs Papier laufen. Das Schwefelmangan wird darauf nicht mit reinem Wasser ausgesüfst, sondern mit Wasser, zu welchem man Schwefelammonium gesetzt hat. Zu diesem Zwecke vermischt man ungefähr ein bis zwei Tropfen mit einem Loth Wasser.

Nach dem Aussüfsen verändert das Schwefelmangan auf dem Filtrum sehr bald seine Farbe; es oxydirt sich und wird braun und endlich schwarz. Es ist hierbei, wegen der schnellen Oxydirung des Schwefelmangans, durchaus nothwendig, hinter einander zu filtriren und auszusüfsen. Wegen der schnellen Oxydirbarkeit des erhaltenen Schwefelmangans ist es auch unmöglich, aus dem Gewichte desselben die Menge des Manganoxyduls zu berechnen. Man bringt es daher mit dem feuchten Filtrum behutsam in ein Becherglas, und übergiefst es mit Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas. Man erwärmt das Glas sehr gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; darauf filtrirt man sie und fällt daraus das Manganoxydul durch kohlensaures Alkali. Man kann das Manganoxydul auch in schwefelsaures Manganoxydul auf die Art, wie es oben, S. 81, angegeben ist, verwandeln.

Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der Talkerde. Man macht sie gewöhnlich zuerst durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium zu zerstören, und digerirt die Flüssigkeit län-

gere Zeit bei gelinder Hitze so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dann filtrirt man die Flüssigkeit, aus der sich fein zertheilter Schwefel abgeschieden hat, und bestimmt die Talkerde in derselben am besten durch Uebersättigung mit Ammoniak und Hinzufügung einer Lösung von phosphorsaurem Natron. — Es ist indessen eigentlich die Zerstörung des Schwefelammoniums nicht nöthig, sondern man kann unmittelbar zu der vom Schwefelmangan getrennten Flüssigkeit, wenn in derselben auch durch den Zutritt der Luft das Schwefelammonium sich zersetzt haben und sie trübe geworden sein sollte, eine Auflösung von phosphorsaurem Natron setzen, um die Talkerde zu fällen.

Oft auch werden Talkerde und Manganoxydul gemeinschaftlich durch kohlensaures Kali niedergeschlagen, dann in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und auf die Weise getrennt, wie es so eben beschrieben worden ist.

Diese Methode der Trennung des Manganoxyduls von der Magnesia ist besonders dann anzuwenden, wenn die Menge des ersteren bedeutend ist. Sind indessen nur kleine Mengen in der Magnesia enthalten, so ist es besser, einen anderen Weg einzuschlagen.

Man leitet nämlich durch die Flüssigkeit, in welcher beide Substanzen aufgelöst enthalten sind, einen Strom von Chlorgas. Die Auflösung der Substanzen ist gewöhnlich in Chlorwasserstoffsäure gemacht worden. In der Kälte bildet sich dadurch Manganchlorid. Wenn zu der Auflösung darauf genug Chlorammonium gesetzt wird, so fällt aus derselben durch Ammoniak nur Manganoxydhydrat. Es ist nicht rathsam, vor der Behandlung mit Chlorgas zur Auflösung viel Chlorammonium hinzuzufügen, weil sonst Chlorstickstoff entstehen könnte. Da mit Manganoxyd indessen etwas Magnesia niedergeschlagen werden kann, so thut man besser, ersteres durch eine Auflösung von zweifachkohlensaurem Kali zu fällen, durch welches die Magnesia nicht gefällt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Magnesia durch Kochen oder Abdampfen bis zur Trockniss erhalten, oder durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron mit einem Zusatz von Ammoniak.

Man kann auch aus der Auflösung das Manganoxydhydrat vermittelst kohlensaurer Baryterde fällen, und das Ganze auf ähnliche Weise behandeln, wie dies bei der Trennung des Manganoxyduls von der Yttererde gezeigt worden ist (S. 92).

Statt des Chlorgases kann man sich auch, wenn man mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten hat, des blofsen Chlorwassers bedienen; aber nicht des chlorsauren Kali's, wenn man dasselbe zu der Auflösung, die freie Chlorwasserstoffsäure enthält, hinzugefügt.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde und Talkerde. — Diese geschieht am besten dadurch, dass man aus der mit Ammoniak gesättigten Auflösung die Thonerde und das Manganoxydul gemeinschaftlich durch Schwefelammonium fällt, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Talkerde durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron abscheidet. — Die Fällung der Thonerde und des Schwefelmangans wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das Manganoxydul von der Thonerde auf die Weise geschieden, wie es S. 93 angegeben worden ist.

Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde. — Die Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde kann auf mehrere Arten geschehen. Ist nur sehr wenig Manganoxydul von sehr vieler Kalkerde zu trennen, so setzt man, nach der gewöhnlichen Methode, zu der mit Wasser ziemlich verdünnten Auflösung eine hinlängliche Menge von Chlorammonium, so dass, wenn sie nun mit Ammoniak übersättigt wird, kein Niederschlag entsteht. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und erwärmt darauf das Ganze, um die oxalsaure Kalkerde recht bald filtriren zu können; denn geschieht dies nach längerer Zeit, so wird sie dadurch, dass in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Manganoxydul sich höher oxydirt und sich ausscheidet, mit etwas Manganoxyd verunreinigt. — Aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit wird das Manganoxydul gefällt.

Die eben beschriebene Methode, bei welcher, selbst bei sehr kleinen Mengen von Manganoxydul, man oft schwer eine Verunreinigung der Kalkerde mit demselben vermeiden kann, ist nicht anwendbar, wenn viel Manganoxydul von Kalkerde getrennt werden soll. Denn in diesem Falle ist nicht nur die Verunreinigung der oxalsauren Kalkerde mit Manganoxyd weit schwieriger zu verhindern, sondern es kann sich mit der oxalsauren Kalkerde etwas oxalsaures Manganoxydul niederschlagen, besonders wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt ist.

Man verfährt dann besser auf folgende Weise. Man setzt zu der Flüssigkeit so viel Chlorammonium, dass durch

hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Dieser Zusatz von Chlorammonium ist nicht nothwendig, wenn die Auflösung sauer ist, und durch Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak eine hinreichende Menge eines Ammoniaksalzes entsteht. Man fällt darauf das Manganoxydul durch Schwefelammonium als Schwefelmangan, filtrirt aber das Schwefelmangan sehr bald, nachdem es sich etwas gesetzt hat, und bedeckt sorgfältig den Trichter und das Glas mit Glasplatten, um so viel wie möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, damit das Schwefelmangan nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Am besten ist es, die Flüssigkeit in einer Flasche, die mit einem Korke verschlossen werden kann, mit Schwefelammonium zu versetzen, damit man nachher das Schwefelmangan sich gut absetzen lassen kann, ohne dass ein Zutritt von atmosphärischer Luft stattfindet. Wenn nun das Schwefelmangan mit Wasser, zu dem man etwas Schwefelammonium gesetzt hat, hinter einander ausgesüfst worden, wird es mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise behandelt, wie es oben angegeben ist.

Zu der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit setzt man so lange Chlorwasserstoffsäure, bis sie sauer geworden ist, um das überschüssig hinzugesetzte Schwefelammonium zu zerstören, und erwärmt sie so lange gelinde, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; es scheidet sich dabei etwas Schwefel aus, der durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt wird. Darauf übersättigt man die Auflösung etwas mit Ammoniak, und fällt durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde.

Diese Methode ist der ersteren um so mehr vorzuziehen, da, nach Turner, oxalsaure Kalkerde in einer Auflösung, die viel von einem Manganoxydulsalz enthält, etwas auflöslich sein soll.

Die beste Trennung des Manganoxyduls von der Kalkerde ist wohl die, dass man durch die chlorwasserstoffsaure Auflösung beider Chlorgas leitet, oder bei einem höchst geringen Mangangehalt, starkes Chlorwasser hinzufügt, darauf durch Ammoniak Manganoxydhydrat fällt, dies schnell, möglichst beim Ausschluss der Luft, filtrirt und sodann die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde abscheidet. Es ist zweckmäfsig, besonders bei einem sehr grofsen Kalkerdegehalte, das erhaltene Manganoxyd noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, zu der Auflösung Chlorwasser zu setzen, und noch einmal das Manganoxyd durch Ammoniak zu fällen, um von dem Manganoxyde noch kleine Spuren von

Kalkerde zu trennen. — Das erhaltene Manganoxyd muss darauf durch Glühen in Oxyd-Oxydul verwandelt werden.

Enthält eine ausgeschiedene oxalsaure Kalkerde Spuren von oxalsaurem Manganoxydul, so kann sie nach dem Glühen mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt werden, welche die kohlensaure Kalkerde leicht auflöst, das entstandene Manganoxyd-Oxydul aber ungelöst zurücklässt.

Trennung des Manganoxyduls von der Thonerde, Talkerde und Kalkerde. — Sollen Thonerde, Talkerde und Kalkerde von Manganoxydul getrennt werden, so ist der Gang der Untersuchung verschieden, je nachdem die Menge des Manganoxyduls geringer oder bedeutender ist. Im ersteren Falle geschieht es gewöhnlich so, dass man die Flüssigkeit mit Chlorammonium versetzt, was jedoch nicht nothwendig ist, wenn sie freie Säure enthält; darauf wird mit Ammoniak die Thonerde niedergeschlagen, mit welcher zugleich immer geringe Mengen von Talkerde und Manganoxydul niederfallen. Während des Filtrirens wird die Thonerde so viel als möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die Thonerde wird dann, um von ihr die geringen Mengen von Manganoxydul und Talkerde zu trennen, mit Kali auf die Weise behandelt, wie es oben, S. 50, angegeben ist; die kleinen Mengen von Manganoxydul und Talkerde werden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mit der Flüssigkeit vermischt, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt wurde. Man trennt darauf das Manganoxydul von der Talkerde auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist.

Sind aber gröfsere Mengen von Manganoxydul vorhanden, so sättigt man die Auflösung der Basen mit Ammoniak, und fällt vermittelst Schwefelammonium die Thonerde gemeinschaftlich mit Schwefelmangan. Den Niederschlag löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt das Manganoxydul von der Thonerde (S. 93). — Aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem in ihr das Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure zerstört worden ist, wird erst die Kalkerde als oxalsaure abgeschieden, und darauf die Magnesia durch eine Auflösung von phosphorsaurem Natron gefällt.

Trennung des Manganoxyduls von der Stron-

tianerde. — Von der Strontianerde kann man das Manganoxydul auf folgende Weise trennen: Man setzt zu der Auflösung beider so viel Chlorammonium, dass durch hinzugefügtes Ammoniak kein Niederschlag entsteht; ist die Auflösung sauer, so braucht man nicht Chlorammonium, sondern nur Ammoniak hinzuzusetzen. Darauf fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Beim Filtriren desselben muss man den Zutritt der atmosphärischen Luft vermeiden, damit keine kohlensaure Strontianerde sich bilde. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man nun sauer, filtrirt sie vom ausgeschiedenen Schwefel, und scheidet aus ihr die Strontianerde. Diese Methode ist einer anderen vorzuziehen, nach welcher die Strontianerde durch Schwefelsäure gefällt wird, weil die schwefelsaure Strontianerde nicht vollkommen unlöslich im Wasser ist. Es ist indessen nöthig, die Auflösungen nicht zu concentrirt anzuwenden, da in diesem Falle etwas Strontianerde durch Ammoniak sich fällen kann.

Trennung des Manganoxyduls von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Manganoxydul durch Schwefelsäure so, wie man die Talkerde von der Baryterde trennt. Die Baryterde ist, nach Turner's Versuchen (Poggendorff's Annalen, Bd. XIV. S. 218), fast in allen Manganerzen enthalten.

Trennung des Manganoxyduls von den Alkalien. — Die Trennung des Manganoxyduls von den feuerbeständigen Alkalien ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Aus der ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit fällt man das Manganoxydul als Schwefelmangan. Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt und filtrirt sie, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien so, wie es früher angegeben worden ist.

---

# XIX. Eisen.

Bestimmung des Eisens, des Eisenoxyduls, des Eisenoxyds und des Eisenoxyd-Oxyduls. — Man bestimmt die Quantität des Eisens, es mag nun in der zu untersuchenden Substanz als regulinisches Eisen, oder als Oxydul, Oxyd,

oder Oxyd-Oxydul enthalten sein, nur als Eisenoxyd. Enthält eine Verbindung regulinisches Eisen, Oxydul, oder Oxyd-Oxydul, so wird sie in Salpetersäure oder Königswasser aufgelöst; in der Auflösung ist dann das Eisen als Oxyd enthalten. Enthält eine Flüssigkeit Oxydul oder Oxyd-Oxydul, so erwärmt man sie, nachdem man etwas Salpetersäure hinzugesetzt hat, um Oxyd hervorzubringen. Ist die Auflösung verdünnt, so erfolgt die vollständige Oxydation vermittelst Salpetersäure oft nicht eher, als bis die Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen erhitzt worden ist, oder wenn man, ohne Salpetersäure hinzuzusetzen, Chlorgas durch die Flüssigkeit leitet, oder chlorsaures Kali hinzufügt; in letzterem Falle muss indessen eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure vorhanden sein, um das chlorsaure Kali zu zersetzen. Ist die Menge des Oxyduls ziemlich bedeutend, so wird die Flüssigkeit, nach Hinzusetzung der Salpetersäure und nach gehöriger Erwärmung, schwarz und fast undurchsichtig, ohne einen Niederschlag abzusetzen; sie hellt sich aber bald darauf auf. Es ist dann alles Oxydul vollständig in Oxyd verwandelt worden. Die schwarze Farbe der Flüssigkeit rührt von Stickstoffoxyd her, das durch Zersetzung der Salpetersäure erzeugt und von noch unzersetzter Oxydulauflösung aufgelöst wird.

Hat man in einer Flüssigkeit Eisenoxyd allein niederzuschlagen, so geschieht dies durch Ammoniak. Das Eisenoxyd wird dadurch vollständig gefällt; der Niederschlag ist rothbraun, sehr voluminös und schwindet schon beim Aussüſsen, wie der der Thonerde, auf dem Filtrum etwas zusammen; beim Trocknen indess schwindet er auſserordentlich, und nach dem Glühen bildet er eine harte, glasige, schwarzbraune Masse. Erwärmt man die Flüssigkeit nach der Fällung, so wird der Niederschlag etwas dichter und dunkler. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei er oft decrepitirt, weshalb man beim anfangenden Glühen vorsichtig sein muss. Das Oxyd verliert durchs Glühen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge keinen Sauerstoff, und selbst das Filtrum kann mit dem Eisenoxyde geglüht werden, ohne dass dadurch etwas reducirt wird, wenn man den gehörigen Luftstrom anbringt. Beim Glühen des Eisenoxyds bemerkt man manchmal, aber nicht immer, eine Lichterscheinung.

Aus dem Gewichte des Oxyds berechnet man die Menge des Metalles, des Oxyduls, oder des Oxyd-Oxyduls, wenn das Eisen als solches in der analysirten Substanz enthalten gewesen war.

Das Eisenoxyd kann auch durch Kali vollständig gefällt werden; doch ist es dann schwer auszusüfsen, und enthält immer noch etwas Kali, wodurch man bei der Analyse einen geringen Ueberschuss an Eisenoxyd erhalten kann. Ist daher Eisenoxyd durch Kali niedergeschlagen worden, so muss man es noch feucht wieder in Chlorwasserstoffsäure auflösen und von Neuem durch Ammoniak fällen. — Auch durch kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak wird das Eisenoxyd vollständig gefällt, wenn die Eisenoxydauflösung neutral ist; enthält sie Säure, so bleibt durch das sich bildende zweifach-kohlensaure Alkali oft auch Eisenoxyd aufgelöst, das sich erst vollständig niederschlägt, wenn die Flüssigkeit einige Zeit hindurch erwärmt worden ist.

In sehr vielen Fällen schlägt man das Eisenoxyd als Schwefeleisen nieder, um es dadurch von anderen Substanzen zu trennen. Die Flüssigkeit wird zu dem Ende, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak neutralisirt, das auch in einem kleinen Ueberschuss hinzugesetzt werden kann, wodurch zwar ein Niederschlag von Eisenoxyd entsteht, der indessen nicht nachtheilig ist. Nun setzt man Schwefelammonium so lange hinzu, bis alles Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt hat, das als ein voluminöser, schwarzer Niederschlag sich langsam senkt. Wenn die darüberstehende Flüssigkeit nur gelblich vom überschüssig hinzugesetzten Schwefelammonium ist, filtrirt man das Schwefeleisen hinter einander, und süfst es mit Wasser aus, zu dem Schwefelammonium hinzugesetzt worden ist.

Oft bleibt, nachdem sich das Schwefeleisen gesenkt hat, die Flüssigkeit noch grün gefärbt. Dies ist besonders dann der Fall, wenn in der Flüssigkeit Phosphorsäure oder organische Substanzen, wie z. B. Weinsteinsäure, enthalten sind. Die Färbung rührt von fein zertheiltem Schwefeleisen her, das in der Flüssigkeit suspendirt ist, und sich oft nach langer Zeit nicht absetzt. Filtrirt man sie, so läuft sie grün gefärbt durchs Filtrum. Man braucht aber nur in diesem Falle die grün gefärbte Flüssigkeit vor dem Filtriren längere Zeit, geschützt gegen den Zutritt der Luft, gelinde zu erwärmen; es setzt sich dann das Schwefeleisen vollständig ab, und die Flüssigkeit ist nun gelblich gefärbt. Man filtrirt, wenn die Flüssigkeit noch warm ist, bedeckt aber sorgfältig den Trichter, um das Schwefeleisen gegen den Zutritt der Luft zu schützen. Man süfst mit warmen Wasser aus, zu welchem man etwas Schwefelammonium gesetzt hat.

In jedem Falle ist es aber durchaus nothwendig, wenn man

das Filtriren angefangen hat, dasselbe hintereinander fortzusetzen, und darauf sogleich auszusüfsen. Das Filtriren des Schwefeleisens, besonders aus Flüssigkeiten, die organische Substanzen enthalten, missräth besonders Anfängern aus dem Grunde, dass die Operation unterbrochen worden ist.

Wenn man sehr kleine Mengen von aufgelöstem Eisen durch Schwefelammonium fällen will, so wird in manchen Fällen, besonders wenn in der Auflösung gröfsere Mengen von Kali- oder Natronhydrat, oder von kohlensaurem Kali oder Natron, oder auch von Phosphorsäure und von organischen Substanzen zugegen sind, dieselbe nach dem Zusatze des Reagens zwar klar, aber grünlich, und erst nach sehr langer Zeit setzt sich das Schwefeleisen ab.

Das filtrirte Schwefeleisen oxydirt sich sehr bald auf dem Filtrum, und seine Oberfläche nimmt nach kurzer Zeit eine blasse braunröthliche Farbe an, die sich nach und nach der ganzen Masse mittheilt. Wegen dieser schnellen Oxydation ist es nicht möglich, aus dem Gewichte des Schwefeleisens die Menge des Eisenoxyds zu berechnen, sondern man muss es in Eisenoxyd verwandeln. Man behandelt es daher ungefähr so, wie das gefällte Schwefelmangan (S. 94). Das noch feuchte Schwefeleisen wird mit dem Filtrum in ein Becherglas gesetzt und mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas leicht auflöst; man erwärmt dann alles so lange gelinde, bis sich der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verloren hat. Darauf filtrirt man die Flüssigkeit, süfst das Filtrum gut aus, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Salpetersäure oder chlorsaures Kali und erwärmt sie. Das Eisen, welches als Eisenoxydul in der Flüssigkeit enthalten war, wird durch die Salpetersäure in Oxyd verwandelt und darauf durch Ammoniak gefällt.

Man muss das Schwefeleisen mit dem Filtrum nicht sogleich mit Königswasser behandeln, in der Absicht, das Eisen des Schwefeleisens in Eisenoxyd zu verwandeln. Durch Einwirkung des Königswassers auf das Papier erzeugen sich nämlich organische Substanzen, durch welche die Fällung des Eisenoxyds durch Ammoniak ganz oder zum Theil verhindert werden könnte.

Fällt man Schwefeleisen, so ist es übrigens gleichgültig, auf welcher Oxydationsstufe das Eisen in der Flüssigkeit sich befindet. Eisenoxydul wird mit denselben Erscheinungen vom Schwefelammonium gefällt, wie Eisenoxyd.

Wenn die Menge des erhaltenen Schwefeleisens nicht sehr beträchtlich ist, so braucht man es nur im Platintiegel beim Zutritt der Luft stark zu glühen, um es vollständig in Eisenoxyd zu verwandeln. Es ist ein längeres Glühen nöthig, um die letzten Antheile der gebildeten Schwefelsäure vollständig zu verjagen. Die Verflüchtigung derselben wird befördert, wenn man kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel bringt, und darauf stark beim Zutritt der Luft erhitzt. Man kann nicht eher sicher sein, das Schwefeleisen vollständig in Eisenoxyd verwandelt zu haben, bis nach mehreren Glühungen zwei Wägungen dasselbe Gewicht zeigen. — Weil bei gröfseren Mengen von Schwefeleisen die Verwandlung desselben in Eisenoxyd nur sehr schwierig von statten geht, so muss bei diesen das Schwefeleisen auf die oben angeführte Art aufgelöst und oxydirt werden.

Um in einer eisenhaltigen Substanz die Menge des Eisens zu bestimmen, hat Fuchs eine vortreffliche Methode angegeben (Journ. für prakt. Chem. Bd. 17. S. 160). Sie gründet sich darauf, dass Kupfer durch Chlorwasserstoffsäure beim Ausschluss der Luft nicht angegriffen wird, wohl aber das Eisenoxyd, wenn es in dieser Säure aufgelöst ist, durch dasselbe zu Oxydul reducirt wird.

Man löst zu dem Ende die zu prüfende Substanz in einem fein zerriebenen Zustande in einem ziemlich starken Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure auf; man kann die Einmischung durchs Erhitzen unterstützen, wenn dies nothwendig ist. Die Auflösung kann in einem Kolben geschehen. Bleibt nach der Auflösung ein in der Säure nicht auflöslicher Rückstand, so braucht derselbe nicht durch Filtration getrennt zu werden. Ist ein Theil des Eisens, oder die ganze Menge desselben in der Auflösung als Chlorür enthalten, so muss dasselbe vollständig in Chlorid verwandelt werden. Dies darf indessen nicht vermittelst der Salpetersäure geschehen, sondern entweder durch Chlorgas, welches man durch die Auflösung leitet, oder durch chlorsaures Kali, welches man in krystallinischer Form in die Auflösung bringt. Man kocht daher die Auflösung so lange, bis das überschüssige Chlorgas oder die chlorichte Säure aufs vollständigste entwichen sind.

Die Auflösung wird mit so vielem Wasser verdünnt, dass mehr als die Hälfte des Kolbens von der Flüssigkeit angefüllt ist. Man bringt darauf in den Kolben vollkommen blankes, eisenfreies, genau gewogenes Kupferblech, verschliefst den Kolben mit

einem passenden Korke, durch welchen eine Glasröhre von kleinem Durchmesser geht, und bringt die Flüssigkeit zum Sieden. Damit fährt man so lange fort, bis sich keine Veränderung mehr zeigt. Im Anfang, nach dem Zusatze des Kupfers, wird die Flüssigkeit dunkelbraun; nach einiger Zeit hellt sie sich aber auf und wird blass gelblichgrün. Hört man mit dem Kochen auf, so verschliefst man das Ende der Glasröhre vollkommen mit einem Stückchen Wachs.

Den Kolben lässt man etwas erkalten, füllt ihn darauf mit heifsem Wasser, giefst die Flüssigkeit vom unaufgelösten Kupfer ab, und wiederholt diese Operation noch einmal. Dann nimmt man das unaufgelöste Kupfer heraus, spült dasselbe zuerst schnell mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure und darauf mit kaltem Wasser ab, trocknet es an einem etwas warmen Orte, wägt es, und berechnet aus dem Gewichtsverluste, den das Kupfer durch die Operation erlitten hat, den Gehalt an Eisen, Eisenoxyd, Oxydul u. s. w. in der Substanz.

Zum Gelingen dieses Verfahrens ist es nöthig, dass der Eisengehalt der Substanz vollständig durch die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst sei, dass man ferner eine nicht zu geringe Menge von überschüssigem Kupfer (die nothwendige Menge erkennt man, wenn man allenfalls die ganze Menge der Substanz für Eisenoxyd ansieht) und einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure anwendet, damit wo möglich alles gebildete Kupferchlorür in derselben aufgelöst bleibt. Es muss sorgfältig darauf gesehen werden, dass die Luft nicht nachtheilig einwirken kann, und man muss deshalb, wenn das Kupferblech eingetragen ist, die Flüssigkeit so schnell als möglich zum Sieden bringen, und dieses ohne Unterbrechung fortsetzen. Das erhaltene Kupfer hat gewöhnlich einen bräunlichen Anflug, den man nicht wegnehmen darf.

Ein sehr grofser Vortheil dieser Methode ist der, dass eine grofse Menge von Nebenbestandtheilen in der Substanz ohne Nachtheil für den Versuch sind. Die Substanz kann Kohlensäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Thonerde, Talkerde, Kalkerde, sowie andere Erden u. s. w. enthalten. Nur Arseniksäure ist nachtheilig, weil sich in diesem Falle das Kupfer mit schwärzlichgrauen Schuppen von Arsenikkupfer bedeckt. Aber alle Oxyde des Mangans können ohne Nachtheil für die Probe mit der Substanz verbunden sein; nur müssen dieselben vor dem Eintragen des Kupfers durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure vollständig in Manganchlorür verwandelt worden sein.

Es ist nöthig, dass die eisenhaltige Substanz sich ganz in Chlorwasseretoffsäure auflöse. Ist dies nicht der Fall, so schmelzt man sie nachher im fein zerriebenen Zustande mit der dreifachen Menge von trocknem kohlensauren Natron, und löst die geschmolzene oder blofs zusammengesinterte Masse in Chlorwasserstoffsäure auf.

Man kann auf diese Weise die Eisenerze auf ihren Gehalt an Eisen sehr genau prüfen. Will man die anderen Bestandtheile in denselben finden, so könnte man aus der Auflösung das aufgelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas, und das Eisen durch Schwefelammonium, oder beide gemeinschaftlich durch dieses Reagens wegbringen.

Auch die verschiedenen Modificationen des metallischen Eisens, die Verbindungen desselben mit Kohle, Phosphor und Schwefel können auf den wahren Eisengehalt durch die angegebene Methode untersucht werden. Schwefel- und Phosphoreisen müssen durch Behandlung mit Chlorgas oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden.

Marguerite hat eine Methode angegeben, um die Substanzen auf ihren Eisengehalt zu prüfen (Ann. de Chim. et de Phys. 3te Reihe, Bd. 18. S. 244), welche darin besteht, dass man zuerst in der sauren Auflösung der eisenhaltigen Substanz das oxydirte Eisen in Oxydul verwandelt. Dies geschieht durch schweflichte Säure oder am besten durch metallisches Zink. Im ersten Falle muss die Auflösung so lange gekocht werden, bis alle freie schweflichte Säure vertrieben worden ist. Alsdann fügt man zu der Auflösung allmälig etwas von einer Auflösung von übermangansaurem Kali hinzu. Die rothe Farbe derselben verschwindet sogleich, wenn noch Eisenoxydul vorhanden ist. Wenn aber die Farbe des letzten Tropfens der hinzugefügten Auflösung nicht zerstört wird, und die Flüssigkeit dadurch einen Stich ins Rosenrothe bekommt, so ist die Operation beendet. Die Auflösung des übermangansauren Kali's ist von einem bestimmten Gehalte; man bestimmt das Volumen des verbrauchten Antheils, und berechnet dadurch den Eisengehalt in der Auflösung. Das Eisen kann hierbei ohne Nachtheil mit vielen Nebensubstanzen gemengt sein.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul geschieht, besonders wenn die Menge des Eisenoxyds bedeutend und die des Manganoxyduls gering ist, am besten vermittelst des bernsteinsauren Ammoniaks auf folgende Weise: Sind beide Basen in einer

Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, aufgelöst, so setzt man, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls im Vergleich mit der des Eisenoxyds sehr grofs ist, Chlorammonium zu der Auflösung, und fängt dann an, dieselbe sehr genau durch Ammoniak zu sättigen. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug von einem ammoniakalischen Salze entsteht. Das Sättigen mit Ammoniak ist schwer, und besonders unangenehm, wenn die Menge des Manganoxyduls bedeutend ist. Wenn die Flüssigkeit dem Neutralisationspunkt ziemlich nahe ist, muss man mit dem Zusetzen des Ammoniaks behutsam sein; man bedient sich dann besser eines sehr mit Wasser verdünnten Ammoniaks, und setzt dieses so lange tropfenweise zu der Flüssigkeit, bis die Farbe derselben tief dunkelroth geworden ist, was die Bildung von einem basischen Eisenoxydsalze anzeigt, oder bis eine Quantität Eisenoxyd gefällt und beim Umrühren nicht wieder aufgelöst wird. Dieses gefällte Eisenoxyd löst sich oft auf, wenn die Flüssigkeit sehr mäfsig, ungefähr bis zu 40° C. erwärmt worden ist, worauf man wiederum eine sehr kleine Menge von Ammoniak hinzufügt, wodurch von Neuem ein Niederschlag entsteht. Die über der kleinen Menge des gefällten Eisenoxyds befindliche Flüssigkeit muss indessen auch eine tiefrothe Farbe haben und die gröfsere Menge des Eisenoxyds noch aufgelöst enthalten. Hat man durch einen gröfseren unvorsichtigen Zusatz von Ammoniak alles Eisenoxyd niedergeschlagen, so setzt man wieder mit vielem Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure tropfenweise hinzu, um die gröfste Menge des Eisenoxyds wieder aufzulösen.

Darauf fügt man die Auflösung eines neutralen bernsteinsauren alkalischen Salzes hinzu, wodurch ein starker brauner Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd entsteht, der noch voluminöser ist, als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Die Farbe des Niederschlages ist zimmetbraun, wenn das Eisenoxyd als wenig basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt worden ist, was man vermeiden muss, da dasselbe sich im Waschwasser etwas lösen kann. Hat man indessen eine basische Eisenoxydauflösung durch ein neutrales bernsteinsaures Alkali gefällt, so schlägt sich ein stark basisch-bernsteinsaures Eisenoxyd, oder eine Mengung desselben mit Eisenoxydhydrat nieder, welche durchs Waschwasser, wenigstens, wenn dasselbe kalt ist, nicht im Mindesten gelöst werden.

Wenn man aus einer nicht stark basischen Auflösung das Eisenoxyd als bernsteinsaures gefällt hat, so muss man das Ganze nach der Fällung bis zum Sieden erhitzen; war aber die Eisenoxydauflösung stark basisch, so ist dies nicht nöthig.

Alle diese Maafsregeln sind nothwendig, um keine Spur des Mangans mit zu fällen. Wenn vor dem Zusatze des bernsteinsauren Alkali's etwas Eisenoxyd gefällt, der gröfste Theil desselben aber noch aufgelöst ist und der Flüssigkeit eine rothe Farbe mittheilt, so kann man sicher sein, dass keine Spur von Manganoxydul mit dem Eisenoxyde niedergeschlagen ist. War die Flüssigkeit vor dem Zusatze des bernsteinsauren Salzes nicht gehörig durch Ammoniak gesättigt, so können nachher Spuren von bernsteinsaurem Eisenoxyd aufgelöst bleiben.

Wenn aus der Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes das Eisenoxyd als bernsteinsaures gefällt werden soll, so muss man ebenfalls eine sehr geringe Menge von Ammoniak hinzufügen, ehe man das bernsteinsaure Alkali hinzusetzt, oder man muss wenigstens nach der Fällung das Ganze erhitzen.

Man filtrirt nach dem vollständigen Erkalten das bernsteinsaure Eisenoxyd, und süfst es durch kaltes Wasser aus; denn warmes Wasser könnte, doch nur, wenn das gefällte bernsteinsaure Eisenoxyd wenig basisch war, dasselbe in etwas zersetzen.

Man kann sich zu dieser Fällung des krystallisirten bernsteinsauren Natrons bedienen, das man immer neutral erhalten kann; gewöhnlich wendet man indessen neutrales bernsteinsaures Ammoniak an, und in sehr vielen Fällen darf man nur dieses anwenden. Des krystallisirten bernsteinsauren Ammoniaks muss man sich aber nicht bedienen, weil dies sauer ist; man muss hierzu verdünntes Ammoniak mit Bernsteinsäure sättigen.

Wenn das bernsteinsaure Eisenoxyd ausgesüfst und getrocknet worden ist, wird es geglüht. Beim Glühen im Platintiegel muss man sorgfältig durch einen an den Tiegel gelegten kalten Körper einen Luftstrom unterhalten, damit durch die Kohle der Bernsteinsäure nicht etwas Eisenoxyd reducirt werde. Bei kleinen Mengen von bernsteinsaurem Eisenoxyd ist es leicht zu bewirken, dass während des Glühens keine Spur von Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt werde; bei grofsen Quantitäten ist es etwas schwerer. Man kann indessen nach dem Aussüfsen des bernsteinsauren Eisenoxyds den gröfsten Theil der Bernsteinsäure

aus ihm dadurch entfernen, dass man es auf dem Filtrum mit verdünntem Ammoniak übergiefst; dieses zieht Bernsteinsäure aus, wodurch das Volumen des Niederschlags geringer und die Farbe desselben dunkler wird.

Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das Manganoxydul.

Diese Methode, Eisenoxyd von Manganoxydul zu trennen, hat keine Schwierigkeiten, wenn die Menge des Eisenoxyds sehr bedeutend ist. Bei geringeren Quantitäten desselben hält es schwer, die Flüssigkeit mit Ammoniak so zu neutralisiren, dass der gröfste Theil des Eisenoxyds noch aufgelöst bleibt und nur ein geringer Theil desselben niedergeschlagen wird; denn ein Tropfen von hinzugesetztem Ammoniak kann oft die ganze geringe Menge des Eisenoxyds fällen. Die Schwierigkeiten wachsen noch bedeutend, wenn zugleich die Menge des Manganoxyduls sehr grofs ist; denn dann kann in der neutralisirten Flüssigkeit sich sehr leicht durch Oxydation an der Luft Manganoxyd bilden und sich mit dem Eisenoxyd niederschlagen. Ist daher nur eine kleine Menge von Eisenoxyd von einer sehr bedeutenden Menge Manganoxydul zu trennen, so verfährt man am besten so: Man setzt zu der Auflösung Chlorammonium und fällt darauf durch Ammoniak das Eisenoxyd. Ist die Flüssigkeit sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Das auf diese Weise gefällte Eisenoxyd ist noch manganhaltig. Man braucht es nur in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und es aus dieser Auflösung als bernsteinsaures Eisenoxyd zu fällen, was sehr leicht geschehen kann, weil in der Auflösung nun viel Eisenoxyd und wenig Manganoxydul enthalten ist.

Bei der Fällung des Eisenoxyds als bernsteinsaures Salz ist es durchaus nöthig, dass in der Auflösung die ganze Menge des Eisens als Eisenoxyd, und keine Spur als Eisenoxydul vorhanden ist, denn letzteres bildet mit Bernsteinsäure ein auflösliches Salz. Ist man nicht sicher, dass dies der Fall ist, so muss man die Auflösung mit Salpetersäure erhitzen, oder Chlorgas durch dasselbe leiten, oder chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure hinzufügen, und darauf erhitzen.

Man kann das Eisenoxyd als bernsteinsaures Salz nur fällen, wenn dasselbe in Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst ist. Ist sehr viel Schwefelsäure oder zweifach-schwefelsaures Kali in der Flüssigkeit vorhanden, so kann man dieselbe nicht so mit Ammoniak sättigen, wie es zur

Fällung des Eisenoxyds nothwendig ist, weil sich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd in zu grofser Menge niederschlagen würde Man fällt in diesem Falle das Eisenoxyd mit etwas Manganoxydul durch einen Ueberschuss von Ammoniak, süfst aber die Fällung nicht vollständig aus, und löst sie wieder in Chlorwasserstoffsäure auf, um in ihr auf die beschriebene Art das Eisenoxyd vom Manganoxydul zu scheiden.

Dieser Fall ereignet sich, wenn eine Substanz, welche die Oxyde des Eisens und Mangans enthält, mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt worden ist.

Statt der bernsteinsauren Alkalien kann man sich, nach Hisinger *(Afhandlingar i Fisik. T. III. p.* 152.*)*, eben so gut der benzoësauren bedienen, wodurch das Eisenoxyd eben so vollständig gefällt wird; man hat dabei dieselben Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, wie bei der Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds. Früher, als die Benzoësäure wohlfeiler als die Bernsteinsäure war, hätte man sich jener mit Vortheil zur Fällung des Eisenoxyds bedienen können; doch jetzt findet im Preise beider Säuren das Umgekehrte statt. Uebrigens ist der Niederschlag des benzoësauren Eisenoxyds noch bedeutend voluminöser, als der des bernsteinsauren, und da die Benzoësäure weit mehr Kohle enthält, als die Bernsteinsäure, so muss man beim Glühen des benzoësauren Eisenoxyds noch mehr befürchten, dass etwas Oxyd reducirt werde. Man kann jedoch auf dieselbe Weise, wie beim bernsteinsauren Eisenoxyd, durch Ammoniak dem benzoësauren Eisenoxyd den gröfsten Theil der Säure entziehen.

Fuchs hat vorgeschlagen (Schweigger's Jahrbuch, Bd. 62. S. 184.), das Eisenoxyd vom Manganoxydul vermittelst kohlensaurer Kalkerde zu trennen, welches aus Auflösungen keine Spur von Manganoxydul fällt, dahingegen vollständig das Eisenoxyd niederschlägt. Man löst beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf. War das Mangan als Oxyd mit dem Eisenoxyd verbunden, so wird es bei der Auflösung, wenn dieselbe in der Wärme geschieht, in Manganchlorür verwandelt. War das Eisen als Oxydul vorhanden, so geschieht die Auflösung in Königswasser, um es in Oxyd zu verwandeln. Man sucht bei diesen Auflösungen einen grofsen Ueberschuss von Säure zu vermeiden. In die Auflösung wird, nachdem sie erwärmt worden ist, kohlensaure Kalkerde allmälig in Pulverform eingetragen, wozu es am besten ist,

sich einer kohlensauren Kalkerde zu bedienen, welche aus einer Auflösung von reinem Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak gefällt worden ist.

Man fährt so lange mit dem Zusetzen des Fällungsmittels unter Umschütteln der Flüssigkeit fort, bis keine Luftblasen sich mehr entwickeln und ein Ueberschuss von kohlensaurer Kalkerde hinzugefügt worden ist. Alles Erwärmen muss hierbei aber sorgfältig vermieden werden. Das Eisenoxyd scheidet sich mit diesem Ueberschuss als ein hellbraunes Pulver ab. Man lässt es sich absetzen, filtrirt es, und süfst es aus. Man übergiefst es darauf auf dem Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Auflösung und fällt aus ihr das Eisenoxyd durch Ammoniak. Beim Filtriren muss indessen sorgfältig der Zutritt der atmosphärischen Luft vermieden werden, damit der Niederschlag nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde (S. 54.).

Nachdem das Eisenoxyd durch kohlensaure Kalkerde abgeschieden worden ist, wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit das aufgelöste Manganoxydul gefällt, was am besten wohl in einer Flasche, welche verkorkt werden kann, vermittelst Schwefelammoniums geschieht, um es frei von der Kalkerde zu erhalten, welche in der Flüssigkeit aufgelöst worden ist (S. 96.).

Diese Trennung würde indessen wohl nur in seltenen Fällen anzuwenden, und der vermittelst bernsteinsauren Ammoniaks vorzuziehen sein, allein man kann bei dieser Scheidung, wie auch Fuchs zuerst vorgeschlagen hat, statt der kohlensauren Kalkerde sich auch der kohlensauren Baryterde bedienen, und diese hat weit gröfsere Vortheile, weil sie leichter als die Kalkerde, vermittelst Schwefelsäure, entfernt werden kann — Man wendet die kohlensaure Baryterde eben so an, wie die kohlensaure Kalkerde, rührt die Flüssigkeit gut mit dem Ueberschusse der kohlensauren Baryterde um, und filtrirt nach nicht zu langer Zeit. Ein Erwärmen muss man sorgfältig vermeiden. Es scheidet sich das Eisenoxyd mit dem Ueberschuss der kohlensauren Baryterde aus, und das Manganoxydul bleibt aufgelöst. Nach dem Filtriren behandelt man das Filtrum mit Chlorwasserstoffsäure, und nach vollständiger Auflösung des Niederschlags fällt man durch verdünnte Schwefelsäure die Baryterde, erwärmt die Flüssigkeit, und nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde schlägt man das Eisenoxyd durch Ammoniak nieder. — Vom Manganoxydul wird bei gehöriger Vorsicht nichts gefällt. Die Flüssigkeit wird ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure ver-

setzt, um die aufgelöste Baryterde zu fällen, und nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde fällt man das Manganoxydul.

Bei diesen Trennungen ist es nicht gut, wenn in der Auflösung, welche das Eisenoxyd und das Manganoxydul enthält, Schwefelsäure vorhanden ist. Eben so wenig darf auch Phosphorsäure oder Arseniksäure zugegen sein.

Es giebt Fälle, wo diese Trennung durch kohlensaure Baryterde der vermittelst bernsteinsauren Ammoniaks vorzuziehen ist, besonders wenn wenig Eisenoxyd von viel Manganoxydul getrennt werden soll. Aber in den meisten Fällen ist letztere weniger weitläuftig, und deshalb vorzugsweise anzuwenden.

Herschel, der sich einer ähnlichen Methode zur Trennung des Eisenoxyds von mehreren andern Oxyden schon seit längerer Zeit bedient hat *(Annales de Chimie et de Physique, T. XLIX. pag.* 306.), vermeidet hierbei die kohlensaure Kalkerde und die kohlensaure Baryterde, und bedient sich einer Methode, welche sich darauf gründet, dass das Eisenoxyd in Eisenoxydsalzen, wenn sie neutral oder etwas basisch sind, aus Auflösungen derselben durch Kochen gefällt wird, während andere stark basische Oxyde, wie z. B. Manganoxydul, dabei aufgelöst bleiben. Die Auflösung wird in der Kälte mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak genau oder selbst so gesättigt, dass schon ein geringer Niederschlag von Eisenoxyd sich zu zeigen anfängt. Man kocht sie alsdann, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, während das Manganoxydul aufgelöst bleibt.

Trennung des Eisenoxyduls vom Manganoxydul. — Diese geschieht, nachdem man das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt hat, nach den so eben beschriebenen Methoden. Die Oxydation des Eisenoxyduls geschieht in der Wärme durch Königswasser, durch Chlorgas oder durch chlorsaures Kali bei einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch welche Reagentien das Manganoxydul beim Erhitzen nicht höher oxydirt wird.

Trennung des Eisenoxyds von der Zirconerde. — Von der Zirconerde trennt man das Eisenoxyd auf folgende Weise: Zu der verdünnten Auflösung beider setzt man eine Auflösung von Weinsteinsäure. Diese hat die Eigenschaft, dass sie in sehr vielen Auflösungen von Metalloxyden und Erdarten die Fällbarkeit derselben durch Alkalien verhindert, und hierzu gehört das Eisenoxyd sowohl wie die Zirconerde. Hat man daher zu der Auflösung beider Substanzen eine hinreichende Menge von Weinsteinsäure gesetzt, so entsteht durch im Ueberschuss hinzugefügtes Ammo-

niak kein Niederschlag. Man setzt darauf so lange Schwefelammonium hinzu, bis kein schwarzer Niederschlag mehr entsteht. Das Eisenoxyd wird hierdurch als Schwefeleisen gefällt, die Zirconerde hingegen nicht verändert. Wenn der Niederschlag sich vollständig gesenkt hat, und die überstehende Flüssigkeit nur gelblich gefärbt ist, filtrirt man ihn hinter einander; bleibt aber die Flüssigkeit grünlich, so digerirt man vorher das Ganze bei sehr gelinder Hitze und beim Ausschluss der Luft so lange, bis die Flüssigkeit gelblich geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag, wenn die Flüssigkeit noch warm ist, süfst das Schwefeleisen sehr bald vollständig mit Wasser aus, das warm und mit Schwefelammonium vermischt ist, und verwandelt es in Eisenoxyd auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist (S. 101.).

Die Fällung des Schwefeleisens auf diese Weise aus einer Auflösung, welche Weinsteinsäure enthält, will Ungeübten bisweilen nicht gelingen, was besonders darin seinen Grund hat, dass das Filtriren unterbrochen und der Trichter nicht gut bedeckt wird. Es läuft dann oft das Aussüfsungswasser schwärzlich durchs Filtrum und das Ganze muss noch einmal filtrirt werden. In jedem Falle ist es zweckmäfsig, wenn das Schwefeleisen auf den Trichter gebracht worden ist, das Gefäfs für die abfiltrirte Flüssigkeit zu wechseln, und das Waschwasser in ein anderes Becherglas laufen zu lassen, um, im Fall dasselbe anfängt, schwarz oder grün gefärbt abzulaufen, nicht eine zu grofse Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren.

Bisweilen, wenn die abfiltrirte Flüssigkeit keine rein gelbe Farbe hat, setzt sich nach langem Stehen beim Ausschluss der Luft eine kleine Menge von Schwefeleisen ab. Es ist in diesem Falle zweckmäfsig, vor dem Filtriren dieser kleinen Menge von Schwefeleisen den gröfsten Theil der klaren Flüssigkeit abzugiefsen.

Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockniss abgedampft, und die trockne Masse in einem tarirten Platintiegel so lange beim Zutritt der Luft geglüht, bis sie weifs geworden ist. Dies ist indessen etwas schwer zu bewirken, wenn die Menge der trocknen Masse ziemlich bedeutend ist, weil die Kohle der Weinsteinsäure schwer vollständig verbrennt. Das Verbrennen derselben geschieht jedoch sehr leicht, wenn man die Kohle nach und nach in einen Platintiegel einträgt, durch dessen Deckel vermittelst eines silbernen Rohres Sauerstoffgas zugeführt wird. — Die Verbrennung kann auch in einer kleinen

tarirten Platinschale geschehen, welche man in die Muffel eines kleinen erhitzten Probirofens setzt. Man wägt darauf die erhaltene Zirconerde. Ist die Weinsteinsäure mit feuerbeständigen Bestandtheilen verunreinigt, enthält sie z. B. Kalkerde, so findet sich dieselbe, nach dem Versuche, bei der Zirconerde.

Berthier hat eine andere Methode vorgeschlagen, um die Zirconerde in ihrer Auflösung von den Oxyden des Eisens zu trennen. Man sättigt die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas, welches man durch dieselbe hindurchleitet, und setzt darauf zu derselben Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Zirconerde gemeinschaftlich mit dem gebildeten Schwefeleisen gefällt wird. Den Niederschlag lässt man sich beim Ausschluss der Luft setzen, giefst so viel als möglich von der über demselben stehenden Flüssigkeit, welche Schwefelammonium enthält, ab, und setzt unmittelbar darauf so viel von einer Auflösung schweflichter Säure in Wasser zu dem Niederschlag, bis dieselbe durch den Geruch zu erkennen ist. Das Schwefeleisen wird dadurch in unterschweflichtsaures Eisenoxydul verwandelt, und als solches aufgelöst, während die Zirconerde ungelöst und von weifser Farbe zurückbleibt. Man filtrirt dieselbe, süfst sie aus und bestimmt ihr Gewicht. Aus der von ihr abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem sie durch Salpetersäure oxydirt worden ist, das Eisen als Eisenoxyd bestimmt.

Sollte durch die überschüssig hinzugesetzte schweflichte Säure eine Spur von Zirconerde aufgelöst worden sein, so wird diese vollständig abgeschieden, wenn die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt wird.

Die Trennung des Eisenoxyds von der Zirconerde kann dadurch sehr gut bewerkstelligt werden, dass man das Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt, und darauf durch kohlensaure Baryterde die Zirconerde fällt; das Eisenoxydul bleibt in der Auflösung. Die Umwandlung geschieht vermittelst Schwefelwasserstoff.

Trennung des Eisenoxyds von den Ceroxyden, dem Lanthan- und Didymoxyd. — Von diesen Oxyden trennt man das Eisenoxyd vermittelst schwefelsauren Kali's auf dieselbe Weise, wie man die Yttererde von denselben trennt (S. 70.). — Es ist hierbei indessen zu bemerken, dass die mit schwefelsaurem Kali, erhaltenen Doppelsalze dieser Oxyde, nach Scheerer, durch schwefelsaures Eisenoxyd verunreinigt sein können, je nachdem die Auflösung mehr oder weniger concentrirt

war. Man muss dieselben deshalb in Wasser auflösen, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, und aus der Auflösung die Oxyde von Neuem mit schwefelsaurem Kali fällen.

Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde. — Man hat gewöhnlich die Yttererde von dem Eisenoxyd auf die Weise getrennt, dass man die Auflösung beider Substanzen mit Ammoniak genau sättigte, darauf das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak fällte, und aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Yttererde durch mehr hinzugefügtes Ammoniak niederschlug. Hierbei ist indessen zu bemerken, dass die Auflösung verdünnt sein, dass nach der Fällung des Eisenoxyds durch bernsteinsaures Ammoniak das Ganze erwärmt werden, und der Eisenoxydniederschlag sogleich nach dem Erkalten filtrirt werden muss. Denn auch die bernsteinsaure Yttererde ist schwerlöslich; sie fällt indessen selbst in concentrirten Auflösungen nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit nieder. Ist sie jedoch einmal gefällt worden, so löst sie sich schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser.

Die Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde kann auch vermittelst kohlensaurer Baryterde geschehen, welche in der Kälte die Yttererde nicht fällt. Diese Methode der Scheidung ist wohl in den meisten Fällen vorzugsweise zu empfehlen.

Nach Scheerer (Pogg. Ann. Bd. 56. S. 496) kann die Trennung beider Oxyde durch oxalsaures Kali bewirkt werden. Man sättigt die Auflösung mit Ammoniak und setzt alsdann eine Auflösung von neutralem oxalsauren Kali hinzu. Es fällt ein weifser Niederschlag von oxalsaurer Kali-Yttererde, welchen man 24 Stunden der Ruhe überlässt, wodurch das Filtriren desselben erleichtert wird. Durch das Glühen verwandelt sich das Doppelsalz in ein Gemenge von Yttererde und kohlensaurem Kali. Man kann indessen nicht gut die Yttererde dadurch bestimmen, dass man dieses Gemenge mit Wasser übergiefst und darauf filtrirt; denn die Yttererde ist dann äufserst schwer zu filtriren. Man muss daher das Gemenge in Chlorwasserstoffsäure lösen, und aus der Auflösung die Yttererde durch Ammoniak fällen.

Trennung des Eisenoxyds von der Thorerde. — Diese Trennung geschieht vermittelst schwefelsauren Kali's, durch welches die Thorerde auf die Weise gefällt wird, wie es oben, S. 62, gezeigt wurde.

Trennung des Eisenoxyds von der Beryllerde. — Diese Trennung kann vermittelst kohlensaurer Baryterde ge-

schehen, welche in der Kälte die Beryllerde aus ihren Auflösungen nicht fällt, sondern nur das Eisenoxyd.

Es geht, nach Scheerer, nicht an, die Beryllerde vollständig durch eine kalte Auflösung von Kalihydrat zu trennen, vielmehr ist es nach ihm besser, beide Basen in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, zu der Auflösung so viel Ammoniak hinzuzufügen, dass sie theilweise gefällt werden, und dann kohlensaures Ammoniak hinzuzusetzen, wodurch die Beryllerde, aber auch ein beträchtlicher Theil vom Eisenoxyd aufgelöst wird. Je mehr Kohlensäure das kohlensaure Ammoniak enthält, um so mehr geht von letzterem in die Auflösung. Man setzt zu derselben so viel Schwefelammonium, als nöthig ist, um das aufgelöste Eisenoxyd als Schwefeleisen zu fällen. Das erhaltene Schwefeleisen wird in Eisenoxyd verwandelt (S. 102). Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und die Beryllerde in ihr durch Ammoniak gefällt.

Es kann die Trennung der Beryllerde vom Eisenoxyd auch durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium auf dieselbe Weise bewirkt werden, wie die der Zirconerde vom Eisenoxyd.

Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde. — Von der Thonerde trennt man das Eisenoxyd durch Kalihydrat. Die Auflösung wird bis zu einem etwas geringen Volumen abgedampft, dann in einer Porcellanschale, oder besser in einer Silber- oder Platinschale, mit einer Auflösung von reinem Kalihydrat vermischt, erwärmt oder gelinde gekocht. Es wird hierdurch zuerst Alles gefällt, aber durch eine hinreichende Menge von Kali wird die Thonerde wieder aufgelöst. In dem Maafse, wie diese sich auflöst, wird das Unaufgelöste, das zuletzt aus Eisenoxyd allein besteht, dunkelbrauner. Man filtrirt nun, süfst das Eisenoxyd aus, und schlägt aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit die Thonerde nieder, indem man dieselbe erst mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und die Thonerde dann durch kohlensaures Ammoniak, oder besser, nach Sättigung mit Ammoniak durch Schwefelammonium niederschlägt.

Ist die Menge des Eisenoxyds, welches mit der Thonerde verbunden war, nur sehr unbedeutend, beträgt dasselbe in der angewandten Masse nur ungefähr 1 Procent, so ist durch einmaliges Behandeln mit Kalihydrat die Thonerde aus dem Eisenoxyd wohl vollständig ausgezogen worden. Ist die Menge des Eisenoxyds indessen bedeutender, so kann man überzeugt sein, dass in dem ungelösten Eisenoxyd noch Thonerde enthalten ist. Man

muss deshalb das Eisenoxyd im halb feuchten Zustande vom Filtrum nehmen, letzteres mit Chlorwasserstoffsäure von allen Eisenoxyd befreien, zu der sauren Lösung das abgenommene halb feuchte Eisenoxyd hinzufügen, wobei dasselbe gewöhnlich aufgelöst wird, und die Lösung von Neuem mit Kalihydratauflösung behandeln. Die filtrirte Lösung giebt, wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, mit kohlensaurem Ammoniak oder mit Schwefelammonium oft noch einen sehr bedeutenden Niederschlag von Thonerde. Diese Operation muss so oft wiederholt werden, bis in der vom Eisenoxyd getrennten Flüssigkeit keine Thonerde mehr gefällt wird. Bei sehr bedeutenden Mengen von Eisenoxyd ist man genöthigt, dasselbe drei- bis viermal auf die beschriebene Weise mit Kalihydrat zu behandeln.

Da das erhaltene Eisenoxyd kleine Mengen von Kali enthält, so muss man es noch einmal in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und aus der Auflösung durch Ammoniak fällen.

Bei dieser Methode kann ein Ungeübter leicht in Ungewissheit sein, ob die gehörige Menge Kali zu der Flüssigkeit gesetzt worden, in welcher Eisenoxyd mit Thonerde enthalten ist; denn die dunkelbraune Farbe des aufgelösten Eisenoxyds kann täuschen. Erst wenn man die im Kali aufgelöste Thonerde vom ungelösten Eisenoxyd abfiltrirt hat, kann man sich überzeugen, dass eine hinreichende Menge Kali angewandt worden ist, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Entsteht nämlich dadurch eine kleine Wolke von ausgeschiedener Thonerde, die aber beim Umrühren wieder verschwindet, so ist ein Uebermaafs von Kali vorhanden gewesen. Ist indessen die Menge der Thonerde, die mit dem Eisenoxyd verbunden war, sehr gering, so giebt auch diese Probe kein sicheres Resultat.

Ein Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd darf nach dem Glühen nicht mit einer Auflösung von Kalihydrat behandelt werden, wenn beide von einander getrennt werden sollen, denn die geglühte Thonerde löst sich nicht darin auf. Man schmelzt vielmehr das Gemenge mit trocknem Kalihydrat in einem Silbertiegel über der Spirituslampe. Die geschmolzene grüne Masse wird mit heifsem Wasser behandelt; das ungelöste Eisenoxyd muss aber nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure noch einmal mit Kaliauflösung behandelt werden, um alle Thonerde aus demselben zu entfernen. Diese Methode hat das Unangenehme, dass sehr kleine Mengen von Silberoxyd das Eisenoxyd verunreinigen können.

Man kann auch das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, um es auflöslich zu machen, gerade wie geglühte Thonerde allein (S. 48), mit zweifach-schwefelsaurem Kali im Platintiegel schmelzen und die Auflösung mit Kalihydrat behandeln.

Trennung des Eisenoxyds von der Talkerde. — Die Talkerde wird vom Eisenoxyd beinahe auf dieselbe Weise wie das Manganoxydul, von demselben geschieden. Man setzt zu der Auflösung der Talkerde und des Eisenoxyds zuerst Chlorammonium, und fügt darauf Ammoniak hinzu. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Durch ein Uebermaafs von Ammoniak fällt mit dem Eisenoxyd immer eine kleine Menge von Talkerde nieder, selbst wenn die Menge des hinzugesetzten Chlorammoniums bedeutend gewesen ist. Man sättigt deshalb blofs mit Ammoniak und fällt mit einem neutralen bernsteinsauren alkalischen Salze unter den Vorsichtsmaafsregeln, die oben, S. 105, umständlich angegeben sind. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Talkerde.

Ist eine kleine Menge Eisenoxyd von einer grofsen Menge Talkerde zu scheiden, so kann man zuerst durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches mit einer kleinen Menge von Talkerde fällt, niederschlagen, dasselbe in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und in der Auflösung durch bernsteinsaures Alkali fällen. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wird mit der gemengt, die vom Eisenoxydniederschlage, der durch das Ammoniak entstanden war, abfiltrirt wurde. Die gemischten Flüssigkeiten enthalten die ganze Menge der Talkerde.

Die Trennung der Talkerde vom Eisenoxyd vermittelst des bernsteinsauren Ammoniaks kann eigentlich noch besser als die des Manganoxyduls vom Eisenoxyd gelingen, da bei einer geringen Uebersättigung der Auflösung durch Ammoniak keine Ausscheidung von Talkerde stattfindet, während in jenem Falle sich bisweilen eine Bildung von Manganoxyd durch Oxydation ereignen kann.

Nach Fuchs kann die Talkerde, wie das Manganoxydul, vom Eisenoxyd durch kohlensaure Kalkerde oder Baryterde gegetrennt werden (S. 109). Diese Methode der Scheidung ist in sehr vielen Fällen mit Vortheil anwendbar.

Trennung des Eisenoxyds von der Kalkerde und der Strontianerde. — Von der Kalkerde und Strontianerde trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak, welches die beiden

Erden nicht niederschlägt; diese werden alsdann vom gefällten Eisenoxyd abfiltrirt und aus der Flüssigkeit geschieden. Hierbei ist die Vorsicht zu beobachten, dass die Auflösungen nicht zu concentrirt sein dürfen, dass der Niederschlag des Eisenoxyds sehr bald filtrirt und ausgesüfst, und während des Filtrirens so viel als möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden muss, weil er sonst leicht kohlensaure Kalkerde oder Strontianerde enthalten kann. Man muss übrigens nach dem Glühen und Wägen des Eisenoxyds sich auf dieselbe Weise von der Gegenwart oder Abwesenheit der kohlensauren Erden überzeugen, wie dies bei der Thonerde, S. 55, gezeigt worden ist.

Hat man aber bedeutende Mengen von Eisenoxyd von jenen Erden zu trennen, so ist es oft wegen des so sehr voluminösen Niederschlags des Eisenoxyds nicht möglich zu vermeiden, dass während des Filtrirens derselbe durch Spuren von kohlensaurer Erde verunreinigt werde. Bei genauen Analysen ist es daher anzurathen, das durch Ammoniak gefällte und nicht völlig ausgesüfste Eisenoxyd noch einmal in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und von neuem mit Ammoniak zu fällen.

Trennung des Eisenoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde wird das Eisenoxyd durch Schwefelsäure getrennt, und aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammoniak niedergeschlagen.

Trennung des Eisenoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Eisenoxyd durch Ammoniak. In der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit sind die Alkalien enthalten, die man durch Abdampfen der Flüssigkeit und Glühen der trockenen Masse erhält.

Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul, der Thonerde, Talkerde, Kalkerde und den Alkalien. — Wenn Eisenoxyd von Manganoxydul, Thonerde, Talkerde, Kalkerde und von einem feuerbeständigen Alkali getrennt werden soll, so verfährt man ganz analog folgendermaafsen: Man setzt zu der Auflösung, wenn sie nicht schon sehr sauer ist, eine hinreichende Menge Chlorammonium, und übersättigt sie mit reinem Ammoniak; der entstehende Niederschlag muss sehr schnell filtrirt und dabei so viel als möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden. Aus der filtrirten Auflösung wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde gefällt. Durch das zuerst zugesezte Ammoniak sind das Eisenoxyd und die Thonerde,

sowie kleine Mengen von Talkerde und Manganoxydul, gefällt worden. Dieser Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst (wobei man einen Ueberschuss derselben vermeiden muss), und mit Kaliauflösung mit den Vorsichtsmaafsregeln behandelt, die S. 115 bei der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde angegeben sind. Es löst sich dadurch die Thonerde auf, die aus der filtrirten alkalischen Auflösung auf die oben, S. 51, beschriebene Weise niedergeschlagen wird. Das Kali hat das Eisenoxyd und die kleinen Mengen von Talkerde und Manganoxydul unaufgelöst zurückgelassen. Man löst diese in Chlorwasserstoffsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser, sättigt sie mit Ammoniak und fällt das Eisenoxyd durch bernsteinsaures Ammoniak. Die vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit kann mit der vermischt werden, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden war, aber da leicht Spuren von Kali darin enthalten sein können, so scheidet man die kleinen Mengen von Magnesia und Manganoxydul besser aus ihr allein. — Man schlägt in der von der oxalsauren Kalkerde getrennten Flüssigkeit durch Schwefelammonium das Manganoxydul als Schwefelmangan nieder, macht die davon abfiltrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer, um das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium zu zerstören, erwärmt die Flüssigkeit, filtrirt sie, dampft sie bis zur Trockniss ab, und glüht die trockene Masse; darauf behandelt man sie mit Schwefelsäure und dampft sie wiederum bis zur Trockniss ab. Die abgedampfte Masse wird, um das zweifach-schwefelsaure Alkali in neutrales zu verwandeln, mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, und dann gewogen. Man bestimmt nun das Gewicht der schwefelsauren Talkerde und des schwefelsauren Alkali's, und trennt dann beide so wie es oben, S. 42, angegeben worden ist.

Bei Abwesenheit von Manganoxydul kann der Gang der Analyse vereinfacht werden. Man fällt in diesem Falle aus der mit Ammoniak gesättigten Auflösung vermittelst Schwefelammonium die Thonerde und das Eisenoxyd, letzteres als Schwefeleisen, filtrirt den Niederschlag möglichst beim Ausschluss der Luft, wäscht ihn mit warmem Wasser, das Schwefelammonium enthält, aus, löst ihn in Chlorwasserstoffsäure auf, verwandelt in der Auflösung das Eisenchlorür in Eisenchlorid vermittelst chlorsauren Kali's, Salpetersäure oder Chlorgas, und trennt alsdann die Thonerde von Eisenoxyd. — In der filtrirten Auflösung zerstört man das Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure, filtrirt nach

gehörigem Erwärmen, sättigt mit Ammoniak, fällt die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Magnesia und die Alkalien.

Bei Anwesenheit von Manganoxydul fällt bei diesem Gange der Analyse durch Schwefelammonium, Schwefelmangan mit Thonerde und Schwefeleisen. In diesem Falle muss man die Fällung in Chlorwasserstoffsäure auflösen, das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandeln, die Thonerde vom Eisenoxyd und Manganoxydul durch Kalihydrat, und letztere beide nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch bernsteinsaures Ammoniak trennen.

Bei Abwesenheit von Kalkerde würden sich die genannten Basen auf folgende Weise am besten scheiden lassen. Man fällt aus der Auflösung vermittelst kohlensaurer Baryterde das Eisenoxyd und die Thonerde, löst die Fällung auf, und scheidet in ihr, nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure, beide Basen von einander. — Aus der filtrirten Flüssigkeit können, nachdem die Baryterde ebenfalls durch Schwefelsäure abgeschieden ist, die Magnesia, das Manganoxydul und die Alkalien von einander getrennt werden, indem man zuerst das Manganoxydul als Schwefelmangan fällt.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Diese Bestimmung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Die Schwierigkeiten vermehren sich bedeutend, wenn viele andere Bestandtheile zugleich mit ihnen vereinigt sind, und können, wenn die Substanz sich in Säuren nicht auflöst, oft gar nicht überwunden werden.

Hat man Verbindungen zu untersuchen, die blofs aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und in Säuren auflöslich sind, zu denen z. B. der in der Natur vorkommende Magneteisenstein und die Arten des Eisen-Hammerschlages gehören, welche entstehen, wenn Eisen an der freien Luft bis zum Glühen erhitzt wird, so löst man eine gewogene Menge davon in Chlorwasserstoffsäure auf; zu der Auflösung setzt man Salpetersäure oder chlorsaures Kali und erhitzt sie damit, um das Eisenoxydul in Oxyd zu verwandeln. Die Flüssigkeit verdünnt man darauf mit Wasser, und fällt aus ihr durch Ammoniak das Eisenoxyd, welches ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wird. Aus dem Gewichte des erhaltenen Oxyds findet man, wie viel Sauerstoff die Substanz hat aufnehmen müssen, damit das in ihr enthaltene

Eisenoxydul sich in Oxyd hat verwandeln können. Aus dieser Menge des Sauerstoffs berechnet man die Menge des Eisenoxyduls. Hat man die Menge des Eisenoxyduls gefunden, so ergiebt sich die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyds durch den Gewichtsunterschied zwischen der Menge der genommenen Substanz und des durch Rechnung gefundenen Eisenoxyduls.

Man wird leicht sehen, dass bei dieser Analyse die gröfste Genauigkeit beobachtet werden muss. In den Verbindungen des Eisenoxyds mit dem Eisenoxydul ist gewöhnlich die Menge des ersteren sehr bedeutend im Vergleich mit der des letzteren; der Ueberschuss des Gewichts, den man erhält, wenn man die Substanz vollständig in Oxyd verwandelt, ist daher nur sehr gering, und wenn in der Bestimmung desselben auch nur ein sehr kleiner Fehler stattgefunden hat, so wird der Fehler in der Bestimmung des Eisenoxyduls schon sehr grofs.

Enthält die zu untersuchende Substanz kleine Mengen von Bestandtheilen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, z. B. Kieselsäure, wie dies fast immer, sowohl bei den Magneteisensteinen, als auch bei den verschiedenen Arten des Eisen-Hammerschlags, der Fall ist, so filtrirt man die Auflösung von dem unlöslichen Rückstande ab, bestimmt dessen Gewicht, und zieht dies von dem der zu untersuchenden Substanz ab.

Man kann die Menge des Sauerstoffs, welche in einer Verbindung, die nur aus Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht, noch auf eine andere Weise finden. Man verwandelt nämlich die Oxyde des Eisens dadurch, dass man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber leitet, während sie erhitzt werden, in metallisches Eisen.

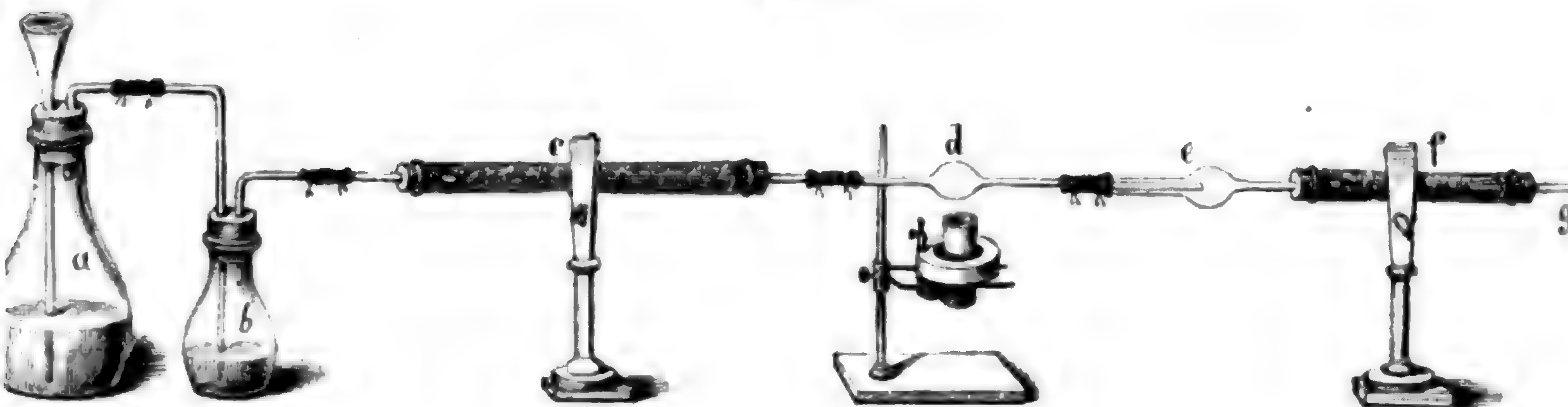
Diese Reduction kann am besten auf die Weise geschehen, dass man, wie es oben bei der Reduction der Manganoxyde zu Oxydul, S. 79, gezeigt worden ist, die gewogene Verbindung in einem kleinen tarirten Porcellantiegel der Einwirkung des Wasserstoffgases aussetzt. Es ist hierbei nothwendig, den Tiegel möglichst stark zu erhitzen. Wendet man eine geringere Hitze an, so werden wohl die Oxyde des Eisens oft vollständig reducirt, aber das reducirte Eisen hat alsdann die Eigenschaft, sich pyrophorisch zu entzünden, wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt.

Will man indessen bei der Reduction der Eisenoxyde neben der Menge des reducirten Eisens, zugleich auch die des

Wassers bestimmen, welches sich bildet, so muss der Apparat auf eine andere Weise eingerichtet werden.

Man bringt in diesem Falle die zu untersuchende Verbindung in eine zu beiden Seiten mit angelötheten Glasröhren ver-

Fig. 5.




sehene tarirte Glaskugel *d*, von starkem schwer schmelzbaren Glase. Nachdem man nach Hineinbringung der Substanz die Glasröhren mit der Fahne einer Feder gereinigt hat, wägt man die Kugelröhre, um die Menge der Substanz zu erfahren. Man zieht darauf die Glasröhre, die von der Chlorcalciumröhre *c* am entferntesten ist, in eine Spitze aus, und wägt dann den Apparat wiederum. Es ist dies in den meisten Fällen besser, als die Röhre vor Hineinbringung der Substanz in die Kugel in eine Spitze auszuziehen, obgleich dadurch eine Wägung erspart werden kann. Denn, wenn etwas von der Substanz, besonders wenn sie gepulvert worden war, in diese Röhre beim Hineinbringen fällt, so lässt sie sich oft schwer davon reinigen.

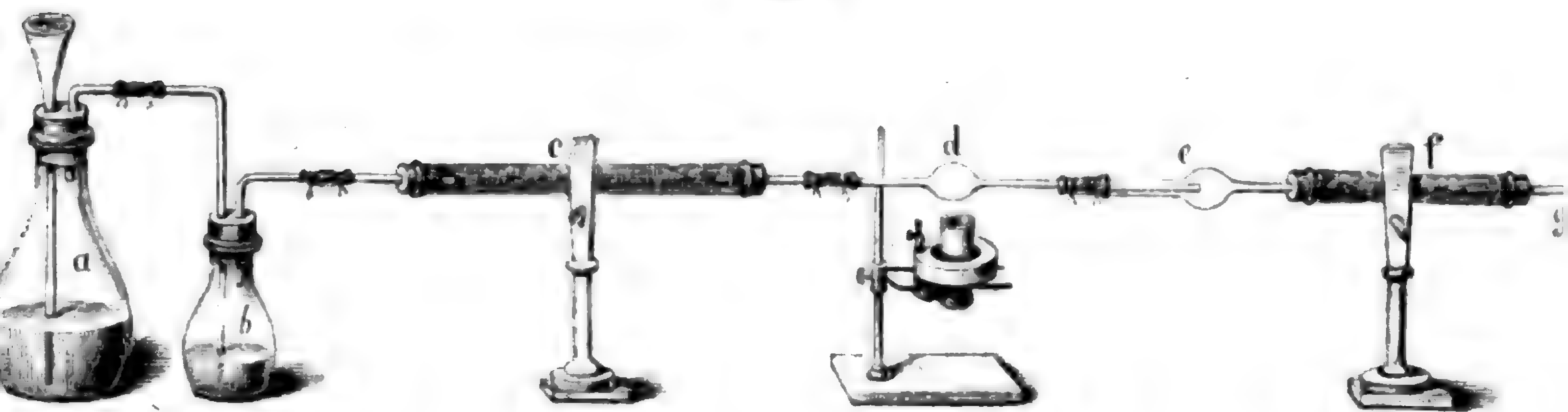
Es ist in den meisten Fällen gut, die Substanz im gepulverten Zustande anzuwenden, theils um sie dann leichter durch das Wasserstoffgas zersetzen zu können, vorzüglich aber, um einen Verlust zu vermeiden, wenn die Substanz bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitirt, was sehr häufig bei den in der Natur vorkommenden Mineralien der Fall ist. Mit der Kugel *d* wird durch ein Kautschuckrohr eine ähnliche zweite Kugel *e* so verbunden, dass die in eine Spitze ausgezogene kleine Glasröhre bis in die Kugel *e* reicht, an welcher eine kleine Röhre mit Chlorcalcium *f* auf die Weise angebracht ist, dass eine der kleinen Glasröhren der Kugel *e* durch den Kork der Glasröhre *f* luftdicht geht. Ehe man die Kugel *e* anbringt, wird sie mit dem Rohre *f* und der Kautschuckröre, die sie mit der Kugel *d* verbindet, gewogen.

Man bringt darauf die Kugelröhre *d*, nachdem man sie mit *e* und der Chlorcalciumröhre *f* durch Kautschuckröhren verbunden hat, mit einem Apparate *a* in Verbindung, in welchem sich durch Zink, Wasser und Schwefelsäure auf die bekannte Weise Wasserstoffgas entwickelt, das zum vollständigen Trocknen erst durch die concentrirte Schwefelsäure der Flasche *b*, und sodann durch die Chlorcalciumröhre *c* geleitet wird. Nachdem das Wasserstoffgas den Apparat vollständig angefüllt hat, erhitzt man die Kugel *d* sehr allmälig, und verstärkt langsam die Hitze bis zum Glühen der Kugel. Das Erhitzen geschieht durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Die Oxyde des Eisens werden dadurch vollständig zu metallischem Eisen reducirt. Das sich bildende Wasser tritt durch die Spitze in die Kugel *e*, in welcher sich der gröfste Theil desselben verdichtet; ein anderer kleiner Theil desselben, der als Wasserdampf fortgeht, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *f* absorbirt, so dass durch die Spitze *g* nur das überflüssige trockene Wasserstoffgas fortgeht.

Wenn sich kein Wasser mehr bildet, was man sehr leicht daran sehen kann, dass keine neue Tropfen bei der Spitze in *e* mehr entstehen, so vermindert man die Hitze allmälig und lässt das Ganze erkalten. Während des Erkaltens muss noch immer langsam das Wasserstoffgas durch den Apparat streichen. Nach dem vollständigen Erkalten bestimmt man durch das Gewicht die Menge des in *d* gebildeten Eisens, und die Menge des erhaltenen Wassers, wovon die gröfste Menge sich in *e* befindet, und nur ein kleiner Theil durch das Chlorcalcium in der Röhre *f* verdichtet worden ist. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *d* und *e* mit der Röhre *f* geschehen. Der letzte Tropfen des gebildeten Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *e* endigt; deshalb schneidet man vermittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *d* ab, und wägt die Kugel *e* mit der Röhre *f* und dem Theile der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *d* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *d* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewichte das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *d* durch die Behandlung mit Wasserstoffgas an Gewicht verloren hat. Dieser Gewichtsverlust besteht in Sauerstoff. Durch das Gewicht der Kugel *e*, der Röhre *f* und der von *d* abge-

schnittenen Glasröhre nach dem Versuche, erfährt man das Gewicht des gebildeten Wassers. Man berechnet die in demselben enthaltene Menge Sauerstoff, welche sehr genau, oder doch we-

Fig. 6.




nigstens fast sehr genau mit dem Gewichtsverlust übereinstimmen muss, den die Substanz in *d* durch die Reduction mit Wasserstoffgas erlitten hat.

Die gleichzeitige Bestimmung des Sauerstoffverlustes der zu untersuchenden Substanz, und die des gebildeten Wassers ist freilich umständlicher, als wenn man die Menge des gebildeten Wassers nicht bestimmt, indem man den Versuch auf die oben beschriebene Art ausführt. Wenn man indessen Schlüsse auf die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Eisenoxyduls und Eisenoxyds machen will, so kann die Bestimmung des gebildeten Wassers eine Bestätigung für die Menge des Sauerstoffs sein, den die Substanz durch Behandlung mit Wasserstoffgas verloren hat. In manchen Fällen ist es auch zweckmäfsig, sich von der reinen Beschaffenheit des erzeugten Wassers zu überzeugen. Man muss zu diesem Zweck prüfen, ob es nicht sauer oder alkalisch reagirt, in welchen Fällen die zu untersuchende Substanz nicht vollkommen rein war.

Man könnte ferner die Kugel *e* weglassen, und die ganze Menge des gebildeten Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *f* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des sich bildenden Wassers sehr gering ist; bei gröfseren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden und beinahe bis zur Spitze *g* fliefsen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. Auch würde man sich in diesem Falle nicht von der Reinheit des gebildeten Wassers überzeugen können.

Eine andere Vorsichtsmaafsregel bei diesem Versuche ist ferner, die Kugel *d* so stark zu erhitzen, wie es das Glas derselben nur immer ertragen kann. Wendet man eine gelindere Hitze an, so kann wohl das Eisenoxyd vollständig reducirt werden, aber das reducirte Eisen kann dann, wie bei der vorigen Methode, die Eigenschaft haben, sich pyrophorisch zu entzünden, wenn es mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Man muss ferner auch die Vorsicht beobachten, das Wasserstoffgas sehr langsam strömen zu lassen, damit nicht nur die ganze Menge des gebildeten Wassers sich in *e* und *f* verdichte, sondern damit auch aller Wasserdampf, den das Gas enthält, wenn es aus der Flasche *a* strömt, in *b* und *c* absorbirt werde.

Enthält die Substanz andere Oxyde, die durch die Behandlung mit Wasserstoffgas nicht reducirt werden, so findet man diese, wenn die Substanz nach dem Versuche durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Es bleiben dann oft kleine Mengen fremdartiger Bestandtheile durch die Säure ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt und von dem der genommenen Substanz abzieht.

Durch diesen Versuch findet man indessen nur die Menge des Sauerstoffs in einer Verbindung aus Eisenoxyd und Eisenoxydul. Es giebt aber auch Methoden, sowohl die Menge des Eisenoxyds, als auch die des Eisenoxyduls zu bestimmen. Diese Methoden können auch oft angewandt werden, wenn die beiden Oxyde des Eisens mit anderen Substanzen verbunden sind; aber nothwendig ist es dabei immer, dass die Substanz sich in Chlorwasserstoffsäure auflöse.

Die beste von diesen Methoden, bei welcher man auch durch einen und denselben Versuch die Menge sowohl des Eisenoxyds als auch die des Oxyduls bestimmen kann, ist die von Fuchs angegebene. Sie ist der ähnlich, nach welcher man das Eisenoxyd vom Manganoxydul vermittelst kohlensaurer Kalk- oder Baryterde trennt, und die S. 109 beschrieben worden ist.

Man löst nach dieser Methode die Verbindung der beiden Oxyde in Chlorwasserstoffsäure beim Ausschluss der Luft auf, was nothwendig ist, damit während der Auflösung sich nicht ein Theil des Eisenoxyduls höher oxydire. Die Auflösung geschieht in einer Flasche, die gut verschlossen werden kann, und deren leerer Raum am besten auf die Weise mit Kohlensäuregas angefüllt wird, dass man etwas kohlensaure Kalk- oder Baryterde in dieselbe thut, welche sich gemeinschaftlich mit der zu unter-

suchenden Substanz in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Man muss sich dabei hüten, einen überflüssigen zu grofsen Zusatz von Säure anzuwenden.

Nach vollständiger Auflösung bringt man kohlensaure Kalk- oder Baryterde in hinlänglicher Menge in die Flasche, und verschliefst sie so lose, dass das Kohlensäuregas entweichen kann. Man vermeidet jede Erhöhung der Temperatur, denn in der Kälte wird blofs das Eisenoxyd gefällt, während das Oxydul aufgelöst bleibt.

Nachdem das Oxyd nebst der überschüssig hinzugesetzten Erde sich vollständig in der verschlossenen Flasche abgesetzt haben, wird schnell, und möglichst beim Ausschluss der Luft, filtrirt, und mit kaltem, aber ausgekochten Wasser schnell ausgesüfst.

Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf. Hat man zur Fällung des Eisenoxyds kohlensaure Baryterde angewandt, so wird aus der Auflösung durch Schwefelsäure die Baryterde entfernt, und sodann das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Ist kohlensaure Kalkerde angewandt worden, so wird aus der Auflösung das Eisenoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen, und schnell beim Ausschluss der Luft filtrirt, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde; doch lässt sich dies schwer vermeiden, weshalb die Anwendung der kohlensauren Baryterde vorzuziehen ist.

Das aufgelöste Eisenoxydul, das sich auch schon an der Luft zu oxydiren anfängt, oxydirt man vermittelst Salpetersäure, oder vermittelst chlorsauren Kali's mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zu Oxyd, und bestimmt in dieser Auflösung die Menge desselben vermittelst Ammoniaks, nachdem man die aufgelöste Baryterde vermittelst Schwefelsäure entfernt hat, wie in der Auflösung der früher erhaltenen Fällung. Aus der Menge des erhaltenen Oxyds berechnet man die Menge des Oxyduls.

Eine zweite von Fuchs angegebene Methode, um beide Oxyde des Eisens zu bestimmen, wenn sie zusammen vorkommen, gründet sich darauf, dass Eisenchlorür dem Kupfer nicht Chlor abtreten kann, wohl aber Eisenchlorid. Man löst daher die zu untersuchende Substanz beim Ausschluss der Luft in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die Auflösung auf die Weise mit metallischem Kupfer wie es oben, S. 103, gezeigt worden ist. — Man oxydirt darauf die chlorwasserstoffsaure Auflösung einer zweiten Quantität der Substanz vermittelst Chlorgas oder

chlorsauren Kali's, und behandelt, nachdem man sorgfältig alles Chlor durch längeres Kochen entfernt hat, diese Auflösung auf dieselbe Weise mit metallischem Kupfer. Durch den ersten Versuch hat man durch den Gewichtsverlust des Kupfers die Menge des Eisenoxyds bestimmt; durch den zweiten Versuch erfährt man die ganze Menge des in der Substanz enthaltenen Eisens, das man als Oxyd berechnet. Man zieht die Menge des im ersten Versuch erhaltenen Oxyds von letzterem ab, und berechnet aus dem Oxyd, das man durch die Differenz erhalten hat, die Menge des Oxyduls.

Diese Methode ist besonders in solchen Fällen mit Vortheil anzuwenden, wenn in der zu untersuchenden Substanz aufser den Oxyden des Eisens noch andere, und namentlich die S. 104 angeführten Substanzen enthalten sind.

Man hat indessen aufser diesen noch mehrere Methoden, um in einer Substanz sowohl das Eisenoxyd als auch das Eisenoxydul zu bestimmen.

Um die Menge des Eisenoxyds zu finden, ist eine gute Methode folgende: Eine genau gewogene Menge der Substanz wird in eine geräumige Flasche gethan, die durch einen Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann. Man kann die Substanz in Stücken anwenden, wenn sie in diesem Zustande sich in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöst; ist dies nicht der Fall, so wird sie vor dem Wägen gepulvert. Die Flasche wird darauf mit Kohlensäuregas auf die Weise gefüllt, dass man dasselbe durch eine Glasröhre bis beinahe auf den Boden der Flasche leitet, ohne dass diese Röhre die zu untersuchende Substanz berührt. Wenn dann das schwerere Kohlensäuregas die atmosphärische Luft aus der Flasche getrieben hat, nimmt man die Glasröhre aus der Flasche, giefst schnell die zur Auflösung nothwendige Menge von Chlorwasserstoffsäure in dieselbe, und verschliefst sie; zur Sicherheit verbindet man sie noch mit nasser Schweinsblase.

Ist die Auflösung der Substanz vollständig erfolgt, so öffnet man die Flasche und füllt sie schnell mit Wasser an, das so viel Schwefelwasserstoff als möglich aufgelöst enthält. Diese Auflösung des Schwefelwasserstoffs muss kurz vor dem Gebrauche bereitet, vollkommen klar, und durchaus frei von ausgeschiedenem Schwefel sein. Man verschliefst unmittelbar darauf die Flasche und verbindet sie wiederum mit Schweinsblase. Das Wasser wird milchicht, klärt sich aber nach Verlauf von einigen Tagen, indem sich Schwefel abscheidet. Durch den Wasserstoff

des Schwefelwasserstoffs ist nämlich das in der Auflösung befindliche Eisenoxyd zu Eisenoxydul reducirt worden, während Schwefel sich ausscheidet. Wird die Auflösung durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nicht milchicht, und scheidet sich kein Schwefel ab, so ist in der Substanz kein Eisenoxyd, sondern nur Eisenoxydul enthalten.

Hat sich Schwefel ausgeschieden, so giefst man die klare Flüssigkeit ab, und filtrirt sie so schnell wie möglich durch ein kleines gewogenes Filtrum, auf welches man auch den Schwefel bringt und ihn aussüfst. Während des Filtrirens muss der Zutritt der atmosphärischen Luft auf das sorgfältigste abgehalten werden, damit sich aus dem unzersetzten aufgelösten Schwefelwasserstoff kein Schwefel abscheide. Der Schwefel wird auf dem Filtrum bei sehr gelinder Hitze getrocknet und darauf gewogen. Man muss ihn nach dem Wägen verbrennen, um zu sehen, ob er rein ist. Enthielt die Substanz fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure sich nicht lösten, wie z. B. kleine Mengen von Kieselsäure, so findet man diese nach der Verbrennung des Schwefels; man bestimmt dann ihr Gewicht, und zieht es von dem des Schwefels ab. Sind gröfsere Mengen von Kieselsäure darin enthalten, so bestimmt man das Gewicht des Schwefels auf eine Weise, welche weiter unten (beim Kiesel) erörtert werden wird. — Durch das Gewicht des Schwefels findet man die Menge des in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Eisenoxyds.

Es ist bei diesem Versuche nöthig, die gehörige Menge von Schwefelwasserstoffwasser anzuwenden. Bei Oeffnung der Flasche muss die Flüssigkeit noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riechen; ist dies nicht der Fall, so war die Menge des Eisenoxyds in der zu untersuchenden Substanz zu grofs gegen die des Schwefelwasserstoffwassers.

Man muss bei diesem Versuche jede Erhitzung vermeiden, weil bei erhöhter Temperatur das Eisenoxyd den Schwefel des Schwefelwasserstoffs zum Theil zu Schwefelsäure oxydiren kann, wodurch ein Verlust an Schwefel entsteht, und der Versuch ungenau wird.

Eine andere Methode, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen, ist von Berzelius angegeben worden (Pogg. Ann., Bd. 20. S. 541.). Man löst die Substanz in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man vorher die atmosphärische Luft durch Kohlensäuregas aus derselben getrieben hat. Die Auflö-

sung kann durch gelinde Wärme unterstützt werden; wenn etwas ungelöst bleibt, wird die klare Flüssigkeit abgegossen, und das Ungelöste schnell mit kochendheifsem und luftfreiem Wasser abgespült. Die sämmtliche Flüssigkeit bringt man in eine Flasche, welche eine gewogene Menge von metallischem Silberpulver und aufserdem gekochtes luftfreies Wasser enthält, womit man auch den noch übrigen leeren Raum der Flasche beinahe anfüllt; darauf wird die Flasche sogleich verschlossen.

Das Silberpulver zu diesem Versuche erhält man am besten, wenn man auf geschmolzenes Chlorsilber Wasser giefst, das schwach sauer gemacht worden ist, und ein Stück Zink so lange darauf liegen lässt, bis alles Silber reducirt ist. Nach Hinwegnahme des Zinks spült man den Silberkuchen mit Chlorwasserstoffsäure ab, zerreibt ihn zwischen den Fingern zu Mehl, kocht dieses mit Wasser aus, und trocknet es darauf, ohne es aber stark zu erhitzen. Mit diesem Silberpulver digerirt man die Flüssigkeit bei einer Temperatur von nahe + 100° C. unter öfterem Umschütteln. Es reducirt dann das Silber, ähnlich wie das Kupfer, alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür und bildet Chlorsilber. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden, wozu bisweilen eine 24stündige Digestion erforderlich ist, giefst man dieselbe klar ab, nimmt das Silber auf das Filtrum, wäscht es aus und trocknet es; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. So viel als das Silber jetzt mehr wiegt, hat es von dem Eisenchlorid an Chlor aufgenommen. Aus der Menge des Chlors berechnet man die Menge des Eisenoxyds in der Substanz.

Die Methode, nach welcher man die Menge des Eisenoxyduls in einer Verbindung beider Oxyde des Eisens bestimmen kann, ist folgende: Man löst eine gewogene Menge der Verbindung auf eine ähnliche Weise, wie bei den früher beschriebenen Methoden, in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen werden kann, in Chlorwasserstoffsäure auf, nachdem man die Flasche vorher mit Kohlensäuregas angefüllt hat. Die Flasche braucht hierbei nicht so grofs zu sein, wie in dem Falle, wenn man die Menge des Eisenoxyds vermittelst Schwefelwasserstoffwassers bestimmen will. Ist die Auflösung erfolgt, und alles vollständig erkaltet, so giefst man in die Flasche schnell eine Auflösung von Natrium- oder Kaliumgoldchlorid, verschliefst sie, und lässt sie einige Zeit in der Kälte stehen. Durch das in der Auflösung befindliche Eisenoxydul wird Gold reducirt, indem sich das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt. Reducirt sich kein

Gold, so ist in der Substanz kein Eisenoxydul vorhanden. Man überzeugt sich noch leichter davon, wenn man zu einer andern Auflösung der Substanz eine Auflösung von Kaliumeisencyanid setzt, durch welche man die kleinsten Spuren von Eisenoxydul in einer Flüssigkeit, welche eine grofse Menge von Eisenoxyd enthält, aus der Bildung eines blauen Niederschlages entdeckt.

Hat sich Gold metallisch ausgeschieden, so wird es nach einiger Zeit filtrirt; man süfst es gut aus, glüht es schwach, bestimmt das Gewicht desselben, und berechnet daraus die Menge des Eisenoxyduls. Es ist hierbei nöthig, bei der Auflösung der Substanz in Chlorwasserstoffsäure den Zutritt der atmosphärischen Luft so viel als möglich zu vermeiden, weil durch sie vor dem Zusatze der Goldauflösung Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt werden könnte.

Statt einer Auflösung von Kalium- oder Natriumgoldchlorid kann man nicht mit gleichem Erfolge eine Auflösung von Goldchlorid anwenden; denn diese enthält oft kleine Mengen von Goldchlorür, und selbst wenn sie mit grofser Sorgfalt bereitet ist, reducirt sich aus ihr durch zufällige Umstände leichter Gold, als aus einer Auflösung von Kalium- oder Natriumgoldchlorid; man erhält deshalb durch Goldchloridauflösung unzuverlässigere Resultate.

Enthält die Substanz geringe fremdartige Beimengungen, die in Chlorwasserstoffsäure unlöslich sind, so löst man das reducirte Gold in Königswasser auf, wobei die fremden Beimengungen zurückbleiben. Diese filtrirt man dann, süfst sie aus, glüht sie, und bestimmt ihr Gewicht; dies zieht man von dem des reducirten Goldes ab, wodurch man erst die richtige Menge desselben erfährt.

Diese Methode, die Menge des Eisenoxyduls zu bestimmen, lässt sich in vielen Fällen anwenden, wo die Methoden, die Menge des Eisenoxyds zu finden, nicht angewandt werden können.

Es ist schon bemert worden, dass alle diese Methoden keine Anwendung finden können, wenn die zu untersuchende Substanz in Chlorwasserstoffsäure unlöslich ist. Ist dies der Fall, so fehlen nicht nur Methoden, die relativen Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz quantitativ zu bestimmen, sondern es fehlen selbst oft die Mittel, mit Gewissheit zu bestimmen, auf welcher Oxydationstufe das Eisen in der

Substanz sich befindet. Man erhält bei der Analyse einer solchen Substanz die Menge des Eisens als Eisenoxyd. Gewöhnlich wird angenommen, dass das Eisen, wenn kein Ueberschuss bei der Analyse erhalten wird, als Oxyd in der zu untersuchenden Substanz enthalten sei, und dass ein Ueberschuss auf einen Gehalt von Eisenoxydul deute. Dies ist bei sorgfältiger Ausführung der Analyse zwar richtig, wenn das Eisen der Haupbestandtheil in der zu untersuchenden Substanz war; ist dies aber nicht der Fall, so muss man es aufgeben, durch Versuche die Oxydationsstufen des Eisens zu bestimmen. Denn auch die Reduction durch Wasserstoffgas ist in den meisten Fällen zu diesem Zwecke nicht brauchbar, selbst wenn die anderen in der Substanz enthaltenen Oxyde durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, da gewöhnlich in den in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Substanzen die Eisenoxyde sich nicht durch Wasserstoffgas reduciren lassen.

Durch die Farbe, welche die Substanz besitzt, auf den Oxydationsgrad des in ihr befindlichen Eisens schliefsen zu wollen, ist oft sehr trügend; doch nimmt man gewöhnlich an, dass eine grüne und schwarze Farbe durch Eisenoxydul entstehe, eine rothe, gelbe oder weifse Farbe hingegen auf Eisenoxyd schliefsen lasse. Eine schwarze Farbe deutet, besonders wenn die Substanz dabei stark auf die Magnetnadel wirkt, zwar auf die Gegenwart des Eisenoxyduls, gewöhnlich ist aber dann zugleich noch eine grofse Menge von Eisenoxyd zugegen.

---

## XX. Zink.

Bestimmung des Zinks und des Zinkoxyds. — Wenn Zinkoxyd allein in einer Flüssigkeit enthalten ist, aus welcher es quantitativ geschieden werden soll, so kann es nicht so gut, wie die Talkerde, als schwefelsaures Salz bestimmt werden. Das schwefelsaure Zinkoxyd verliert beim Glühen einen Theil seiner Säure etwas leichter, als die schwefelsaure Talkerde, weshalb eine kleine Menge des Salzes nachher durch Wasser nicht mehr gelöst wird.

Das gewöhnliche Fällungsmittel des Zinkoxyds ist die Auflösung des kohlensauren Kali's, oder besser, da dieses so häufig geringe Mengen von Kieselsäure enthält, die des kohlensauren Natrons. Sind in der Auflösung des Zinkoxyds keine ammoniakalische Salze enthalten, so setzt man zu derselben einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali, und bringt sie zum Kochen; das ausgeschiedene kohlensaure Zinkoxyd wird dann filtrirt und ausgesüfst. Besser ist es, die Zinkoxydauflösung in die warme Auflösung des kohlensauren Kali's zu giefsen, weil man auf diese Weise sicher ist, dass nicht ein basisches Salz fällt. — Sind hingegen in der Auflösung ammoniakalische Salze, so müssen diese erst durch das kohlensaure Alkali beim Erwärmen zerstört werden. Man thut dann am besten, nachdem man eine solche Menge von kohlensaurem Alkali hinzugefügt hat, dass dadurch die ammoniakalischen Salze zersetzt werden können, die Auflösung bis zur Trockniss abzudampfen. Die trockne Masse übergiefst man mit vielem heifsen Wasser, bringt dasselbe zum Kochen, und filtrirt alsdann das kohlensaure Zinkoxyd. Man muss sich hierbei nicht über die Menge des hinzuzusetzenden kohlensauren Alkali's täuschen, und dieselben Vorsichtsmaafsregeln anwenden, die bei der Fällung der Talkerde durch kohlensaures Alkali aus einer Auflösung, die ammoniakalische Salze enthält, beobachtet werden müssen, und die S. 35 angegeben worden sind. Würde man eine zinkoxydhaltige Flüssigkeit, zu der man einen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali gesetzt hat, sehr langsam bei gelinder Wärme bis zur Trockniss abdampfen, die trockne Masse mit kaltem Wasser übergiefsen, und dann das kohlensaure Zinkoxyd abfiltriren, so würde die abfiltrirte Flüssigkeit noch viel Zinkoxyd aufgelöst enthalten, was aber nicht der Fall ist, wenn man bei starker Hitze die Flüssigkeit abdampft, und die trockne Masse ferner so behandelt, wie es vorher angegeben ist.

Bei der Fällung des Zinkoxyds durch kohlensaures Alkali muss man nie versäumen, die vom gefällten kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit darauf zu untersuchen, ob sie noch Zinkoxyd enthalte. Dies geschieht am besten auf die Art, dass man zu derselben einige Tropfen von Schwefelammonium setzt. Entsteht dadurch ein weifser, voluminöser Niederschlag, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart von aufgelöstem, nicht gefälltem Zinkoxyd. Diese kleine Menge von sich bildendem Schwefelzink wird dann auf die Weise behandelt, wie es gleich gezeigt werden wird. — Hat man übrigens das kohlensaure Zinkoxyd mit den an-

gegebenen Vorsichtsmaafsregeln gefällt, so wird man nur unwägbare Mengen von Schwefelzink erhalten.

Das erhaltene kohlensaure Zinkoxyd wird getrocknet, darauf im Platintiegel stark über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert, und dann gewogen.

Oft wird das Zinkoxyd durch Schwefelammonium als Schwefelzink niedergeschlagen. Ist die Auflösung des Zinkoxydsalzes neutral, so setzt man unmittelbar Schwefelammonium hinzu; ist sie sauer, so übersättigt man sie zuvor mit Ammoniak, von welchem, wenn die gehörige Menge hinzugesetzt ist, das Zinkoxyd aufgelöst wird, und fällt erst dann das Schwefelzink, das in jedem Ueberschusse von Alkali unauflöslich ist. Das Schwefelzink fällt als ein weifser, voluminöser Niederschlag, den man nicht filtriren muss, bevor er sich vollständig abgesetzt hat; man filtrirt alsdann erst die klare Flüssigkeit, und bringt darauf das Schwefelzink aufs Filtrum. Versäumt man diese Vorsicht, so verstopft gleich im Anfange das Schwefelzink die Poren des Papiers, und die Flüssigkeit läuft sehr langsam durchs Filtrum. Das Schwefelzink wird mit Wasser, das mit etwas Schwefelammonium versetzt worden ist, ausgesüfst; darauf nimmt man es feucht vom Trichter und digerirt es mit dem Filtrum in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wodurch es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Wenn man so lange digerirt hat, dass der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, so filtrirt man die Auflösung, und fällt aus derselben das Zinkoxyd durch kohlensaures Alkali.

Nach Abich kann das gefällte Schwefelzink durch ein halbstündiges Glühen in einem Platintiegel im Windofen ganz in Zinkoxyd verwandelt werden, das frei von Schwefelsäure ist; doch gehört dazu eine sehr bedeutende Hitze. Bei kleinen Mengen von Schwefelzink, welches durch Schwefelammonium gefällt worden ist, kann man hingegen dasselbe leicht durch blofses Glühen beim Zutritt der Luft in einem kleinen Platintiegel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in Zinkoxyd verwandeln.

Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyde. — Von dem Eisenoxyde trennt man das Zinkoxyd, wenn die Menge desselben gegen die des Eisenoxyds nur sehr gering ist, durch reines Ammoniak, das im Uebermaafse zu der Auflösung beider hinzugesetzt wird. Das Zinkoxyd bleibt aufgelöst, während das

Eisenoxyd gefällt wird. Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zinkoxyd auf die Weise, dass man sie mit kohlensaurem Alkali versetzt und bis zur Trockniss abdampft.

Diese Methode kann indessen nur dann angewandt werden, wenn höchst geringe Mengen beider Oxyde von einander getrennt werden sollen. Sind die Mengen beider bedeutender, so ist es unmöglich, das ausgeschiedene Eisenoxyd frei von Zinkoxyd zu erhalten. In diesem Falle muss man beide Oxyde durch bernsteinsaures Ammoniak oder durch bernsteinsaures Natron trennen, nachdem man vor dem Zusetzen desselben die Auflösung durch Ammoniak neutralisirt, oder vielmehr ganz wenig übersättigt hat, so dass dadurch eine sehr geringe Menge von Eisenoxyd gefällt worden ist.

Die Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd kann vermittelst kohlensaurer Kalkerde, oder besser vermittelst kohlensaurer Baryterde sehr gut ausgeführt werden. Man löst beide Oxyde in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, vermeidet aber dabei einen Ueberschuss derselben, setzt darauf einen Ueberschuss der kohlensauren Baryterde hinzu, und rührt dieselbe fleifsig in der Auflösung in der Kälte um. Nach einer Stunde ist das Eisenoxyd vollständig gefällt. Man erhält es von der überschüssigen kohlensauren Baryterde getrennt auf die Weise, wie es oben, S. 110, bei der Trennung des Manganoxyduls vom Eisenoxyd angegeben ist; auch aus der abfiltrirten Flüssigkeit trennt man das Zinkoxyd von der aufgelösten Baryterde auf ähnliche Weise, wie es dort, bei der Trennung des Manganoxyduls von derselben, gezeigt worden ist.

Man erhält immer bei dieser Trennung, wie bei allen Trennungen vermittelst kohlensaurer Baryterde, eine sehr geringe Menge von Eisenoxyd mehr, als man erhalten sollte, weil eine Spur von Zinkoxyd mit dem Eisenoxyd gefällt wird, doch ist diese nur sehr unbedeutend.

Eine andere Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxyd besteht darin, dass man die Oxyde in Essigsäure auflöst, und durch die Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Aus einer Auflösung in Essigsäure wird das Zinkoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink gefällt, während bei einem Ueberschusse an Essigsäure durch jenes Gas aus einer essigsauren Eisenoxydauflösung nur Schwefel, aber kein Eisen niedergeschlagen wird.

Die gröfste Schwierigkeit bei dieser Methode ist die Auflösung des Eisenoxyds in Essigsäure. Ist das Oxyd geglüht, so ist es fast gar nicht in Essigsäure auflöslich; ist es im feuchten Zustande, so löst es sich zwar in nicht zu verdünnter Essigsäure auf, doch selten ganz vollständig, scheidet sich auch oft aus dieser Auflösung gallertartig, selbst oft in der Kälte, aus, und ist dann nicht mehr in neu hinzugefügter Essigsäure löslich. Wird die Auflösung erwärmt, so kann fast die ganze Menge des Eisenoxyds gefällt werden.

Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, löst man das Eisenoxyd und Zinkoxyd in Schwefelsäure auf. Die Auflösung geht auch von statten, wenn die Oxyde vorher stark geglüht worden waren, nur muss man dann concentrirte Säure anwenden, die ungefähr mit einer gleichen Menge Wasser verdünnt worden ist. Mit dieser übergiefst man die geglühten Oxyde, am besten in einer Platinschale, und erhitzt sie unter Vermeidung alles Spritzens so lange, bis das Wasser und der gröfste Theil der überschüssigen Schwefelsäure sich verflüchtigt hat. Durch hinzugefügtes Wasser löst sich beim Erhitzen die weifse Masse der schwefelsauren Oxyde ganz auf; sollte etwas rothes Eisenoxyd ungelöst zurückgeblieben sein, so kann man die Auflösung davon abgiefsen, und die kleine Menge der Oxyde mit einigen Tropfen Schwefelsäure von Neuem behandeln. — Die schwefelsaure Flüssigkeit wird darauf mit einem Ueberschuss einer Auflösung von essigsaurer Baryterde versetzt, aber nicht damit erhitzt. Man könnte die gefällte schwefelsaure Baryterde filtriren, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem man zu ihr noch freie Essigsäure hinzugefügt hat, das Eisenoxyd vom Zinkoxyde durch Schwefelwasserstoffgas trennen; da aber das Filtriren der schwefelsauren Baryterde in diesem Falle besondere Schwierigkeiten hat, weil die Flüssigkeit nicht erwärmt werden darf, so ist es besser, unmittelbar nach der Fällung durch essigsaure Baryterde, einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die milchichte Flüssigkeit zu leiten, nachdem man vorher zu derselben noch freie Essigsäure hinzugesetzt hat. Das Zinkoxyd schlägt sich zwar im Anfange mit etwas grauer Farbe, die von einer Spur von eingemengtem Schwefeleisen herrührt nieder; der Niederschlag wird indessen entfärbt, wenn man die Flüssigkeit höchst wenig erwärmt, und darauf von Neuem Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet.

Der Niederschlag wird darauf filtrirt und mit Wasser aus-

gesüfst, zu welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser gemischt hat. Er wird mit dem Filtrum in concentrirter Chlorwasserstoffsäure warm digerirt, und aus der filtrirten sauren Flüssigkeit das Zinkoxyd niedergeschlagen. — Aus der vom Schwefelzink getrennten Auflösung wird mit Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde gefällt, darauf durch Erhitzen mit Salpetersäure das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt, und letzteres, nach Abscheidung der schwefelsauren Baryterde, durch Ammoniak abgeschieden.

Es ist nöthig, den Gang so, wie er angegeben ist, einzuschlagen; auch ist es nothwendig, dass in der Flüssigkeit, aus welcher das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden soll, aufser Essigsäure keine andere Säure, namentlich keine unorganische, vorhanden sei, weil sonst ein Theil des Zinkoxyds nicht als Schwefelzink ausgeschieden wird, sondern in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Das Zinkoxyd lässt sich wahrscheinlich von den Oxyden des Eisens, so wie von denen anderer nicht flüchtiger Metalle, auch auf dieselbe Weise trennen, welche Berzelius bei der Trennung des Zinkoxyds vom Kobalt- und Nickeloxyd vorgeschlagen hat, und welche weiter unten beschrieben werden soll (S. 146).

Trennung des Zinkoxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Zinkoxyd vom Eisenoxydul zu scheiden, so muss man entweder letzteres durch Erhitzen mit Salpetersäure in Eisenoxyd verwandeln, und kann dieses dann durch bernsteinsaures Alkali oder kohlensaure Baryterde trennen, oder man verwandelt beide in essigsaure Salze, und trennt darauf die Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas. Die Verwandlung beider Basen in essigsaure Salze geschieht auf ähnliche Weise, wie es kurz vorher angegeben worden. Man löst sie in Schwefelsäure auf, und behandelt die schwefelsauren Salze mit essigsaurer Baryterde.

Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul. — Vom Manganoxydul kann man das Zinkoxyd nicht durch reines Kali trennen; denn selbst wenn man zu der Auflösung beider Oxyde ein grofses Uebermaafs von Kaliauflösung setzt und das Ganze nicht kocht, darauf das Manganoxydul, das beim Zutritt der Luft zum Theil in Manganoxyd übergeht, abfiltrirt und sehr gut aussüfst, so bleibt doch noch Zinkoxyd mit dem Mangan verbunden, das durch Kali demselben nicht entzogen werden kann.

Die Trennung beider Oxyde geschieht am besten dadurch, dass man sie in essigsaure Salze verwandelt, die Auflösung mit freier Essigsäure versetzt, und durch die Auflösung Schwefel-

wasserstoffgas leitet. Es wird hierdurch nur das Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt, während das Manganoxydul vollständig aufgelöst bleibt, wenn freie Essigsäure zugegen ist. — Bei dieser Trennung ist es aber nothwendig, dass nur Essigsäure und keine unorganische Säure in der Auflösung enthalten sei Sind beide Oxyde in irgend einer Säure aufgelöst, die durch Schwefelsäure verjagt werden kann, so setzt man diese Säure zur Auflösung und verdampft sie bis zur Trockniss; man löst darauf die schwefelsauren Salze auf, versetzt die Auflösung mit essigsaurer Baryterde und freier Essigsäure, und fällt das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoffgas. In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Manganoxydul, nachdem man vorher die Baryterde vermittelst Schwefelsäure entfernt hat.

Eine leichtere Trennung, besonders wenn die Menge des Manganoxyduls nicht sehr bedeutend ist, ist folgende. Man löst beide Oxyde in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei man einen Ueberschuss derselben vermeidet. Man leitet darauf durch die mit einer hinreichenden Menge von Wasser verdünnten Auflösung Chlorgas, und fällt in der Kälte vermittelst kohlensaurer Baryterde Manganoxyd. Der Niederschlag wird durch Erwärmung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure das Manganoxydul durch kohlensaures Alkali gefällt. — Das Zinkoxyd wird aus der filtrirten Auflösung, nach Abscheidung der aufgelösten Baryterde, ebenfalls durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen.

Ist die Menge des Manganoxyduls, welches mit dem Zinkoxyd verbunden ist, bedeutend, so kann bei Behandlung der Auflösung mit Chlorgas, ein Theil derselben oft der Einwirkung des Gases entgehen. Man thut daher gut, nach der Fällung mit kohlensaurer Baryterde, die filtrirte Auflösung noch einmal mit Chlorgas, und darauf mit kohlensaurer Baryterde zu behandeln.

Nach Richter (Berzelius Lehrb. 3te Aufl. Bd. 10 S. 145) trennt man Zinkoxyd vom Manganoxydul dadurch, dass man die Oxyde mit Salpetersäure verbindet, und die salpetersauren Salze glüht. Aus den geglühten Oxyden löst Essigsäure Zinkoxyd, und lässt Manganoxyd ungelöst zurück. Aber dieses Verfahren glückt nur, wenn gegen 1 Atom Zinkoxyd höchstens 2 Atome Manganoxydul, und nicht mehr, vorhanden sind, welche durchs Glühen 1 Atom von Manganoxyd bilden, das sich mit dem Zinkoxyd verbindet. Ist mehr Manganoxydul vorhanden, so bildet

sich beim Glühen Manganoxyd-oxydul, aus welchem Essigsäure Manganoxydul auszieht.

Trennung des Zinkoxyds von der Zirconerde, dem Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, der Ytter-, Terbin- und Erbinerde, so wie von der Thorerde und der Beryllerde. — Die Trennung des Zinkoxyds von diesen Substanzen könnte auf die Weise geschehen, dass man die Oxyde in essigsaure Salze verwandelt, und aus der mit freier Essigsäure versetzten Auflösung das Zinkoxyd als Schwefelzink durch Schwefelwasserstoff fällt.

Trennung des Zinkoxyds von der Thonerde. — Man scheidet beide Oxyde von einander, entweder wenn man sie in einem Uebermaafse von Kali auflöst, und aus dieser Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt, oder wenn man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben durch Schwefelwasserstoffgas das Zinkoxyd als Schwefelzink niederschlägt. Letztere Trennungsart ist mehr als die erstere zu empfehlen. Die Verwandlung des Zinkoxyds und der Thonerde, besonders wenn sie vorher geglüht worden sind, in essigsaure Salze, geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die des Zinkoxyds und des Eisenoxyds, wenn beide durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden sollen (S. 135).

Auch vermittelst kohlensaurer Baryterde, welche die Thonerde, nicht aber das Zinkoxyd in der Kälte fällt, kann die Trennung beider Substanzen bewerkstelligt werden.

Es giebt indessen eine in der Natur vorkommende Verbindung von Thonerde und Zinkoxyd, die man Gahnit nennt, welche in Säuren unauflöslich ist, und auch der Einwirkung des kohlensauren Kali's widersteht, wenn sie damit geschmolzen wird. Sie wird aber nach dem Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali im fein gepulverten Zustande vollkommen in Wasser aufgelöst. Man verfährt bei der Untersuchung derselben, wie bei der des Corunds und Spinells, welche S. 48 ausführlich erörtert worden ist.

Trennung des Zinkoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde scheidet man das Zinkoxyd fast auf dieselbe Weise, wie das Manganoxydul von der Talkerde getrennt wird. Zu der Auflösung wird Chlorammonium gesetzt, damit durch hinzugefügtes Ammoniak Talkerde und Zinkoxyd aufgelöst bleiben. Ist die Auflösung sauer, so ist der Zusatz von Chlorammo-

nium nicht nöthig, weil durch die Sättigung mit Ammoniak genug des ammoniakalischen Salzes entsteht. Man fällt darauf aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelammonium als Schwefelzink. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit macht man sauer, erwärmt sie und scheidet, wenn sie filtrirt worden ist, die Talkerde aus derselben.

Man kann die Talkerde von dem Zinkoxyd auch durch Schwefelwasserstoffgas trennen, wenn man beide Basen vorher in essigsaure Salze verwandelt hat. Diese Trennung geschieht dann auf ähnliche Weise, wie die des Zinkoxyds vom Eisenoxyd aus essigsauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas (S. 135).

Nach Haidlen und Fresenius kann die Scheidung beider Basen auf die Weise geschehen, dass man sie vermittelst kohlensauren Kali's fällt und eine zur Wiederauflösung des Zinks genügende Menge von Cyankalium hinzusetzt, worauf man das Ganze unter Zusatz einer neuen Menge von kohlensaurem Kali bis zur Trockniss abdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bleibt die Magnesia ungelöst, das Zink erhält man als Cyanzink-Cyankalium in der Auflösung. Man kocht diese mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt worden ist, und fällt dann die Zinkoxydauflösung durch kohlensaures Natron.

Trennung des Zinkoxyds von der Kalkerde. — Die Scheidung des Zinkoxyds von der Kalkerde kann auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die Scheidung der Kalkerde von der Talkerde (S. 38). Man macht die Auflösung ammoniakalisch, und schlägt daraus die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak nieder. Das oxalsaure Zinkoxyd wird nicht niedergeschlagen, sondern es bleibt durch das Ammoniak aufgelöst. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Kali, und dampft sie, bei starker Hitze, bis zur Trockniss ab, wodurch man das Zinkoxyd als kohlensaures Salz erhält.

Man könnte auch die Kalkerde vom Zinkoxyd auf die Weise trennen, dass man zu der Auflösung beider Ammoniak setzt, und aus der ammoniakalischen Auflösung das Zinkoxyd durch Schwefelammonium als Schwefelzink fällt. Dieses muss aber schnell filtrirt, und während des Filtrirens so gut als möglich gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Da man auf diese Weise

das gefällte Schwefelzink sich nicht absetzen lassen kann, so ist es gut, die Fällung desselben in einer Flasche vorzunehmen, die sich verkorken lässt, wodurch der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten wird. In dieser lässt man das Schwefelzink sich erst senken, ehe man es filtrirt. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit wird erst sauer gemacht und erwärmt, dann filtrirt man sie und fällt die Kalkerde.

Wenn Kalkerde und Zinkoxyd in essigsaure Salze verwandelt werden können, so können sie aus der essigsauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, welches das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Die Umwandlung beider Oxyde in essigsaure Salze geschieht, indem man sie durch kohlensaures Alkali als kohlensaure Salze fällt, und diese in Essigsäure auflöst.

Nach Haidlen und Fresenius versetzt man die Auflösung zuerst mit kohlensaurem Kali bis zur alkalischen Reaction, alsdann mit Cyankalium im Ueberschuss und erwärmt; die kohlensaure Kalkerde bleibt ungelöst, das kohlensaure Zinkoxyd löst sich mit Leichtigkeit. Aus der Auflösung scheidet man das Zink, wie es oben, S. 139, bei der Trennung des Zinkoxyds von der Magnesia durch Cyankalium angegeben ist.

Trennung des Zinkoxyds von der Strontianerde. — Die Strontianerde kann vom Zinkoxyde auf ähnliche Weise getrennt werden, wie die Kalkerde vom Zinkoxyd, doch muss man nicht die Methode vermittelst oxalsauren Ammoniaks wählen. Auch durch Cyankalium kann die Trennung des Zinkoxyds von der Strontianerde, wie von der Kalkerde, bewirkt werden.

Trennung des Zinkoxyds von der Baryterde. — Die Baryterde trennt man vom Zinkoxyd auf die Art, dass man erstere in der Flüssigkeit durch Schwefelsäure fällt, und in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit das Zinkoxyd niederschlägt.

Trennung des Zinkoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Zinkoxyd auf die Weise, dass man die Auflösung ammoniakalisch macht, und das Zinkoxyd durch Schwefelammonium als Schwefelzink fällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann sauer gemacht, erwärmt und filtrirt; darauf dampft man sie bis zur Trockniss ab und glüht die trockne Masse, wodurch die Alkalien mit der Säure, mit welcher sie vor der Trennung vereinigt waren, ver-

bunden zurückbleiben, wenn sie ein durch die Hitze nicht zerstörbares Salz damit bilden.

Lassen sich die Alkalien und das Zinkoxyd in essigsaure Salze verwandeln, so kann aus der Auflösung derselben das Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink abgeschieden werden.

---

# XXI. Kobalt.

Bestimmung des Kobalts und des Kobaltoxyds. — Das Kobaltoxyd wird aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen. Der Niederschlag ist voluminös und ist ein basisches Salz, das eine blaue Farbe hat, die nach einiger Zeit unter Aufnahme von Sauerstoff ins Grüne übergeht. Es ist gut, das Oxyd heifs zu fällen, oder nach der Fällung etwas zu erwärmen; die Farbe des Niederschlags verändert sich dann, wird bei längerem Erwärmen schmutzig rosenroth, und ist nun reines Oxydhydrat. Das Aussüfsen ist schwierig und geschieht daher am besten mit heifsem Wasser. Nach dem Aussüfsen wird es getrocknet und geglüht, wodurch es schwarz wird, und darauf gewogen

Auf diese Weise kann man indessen die richtige Menge des Kobaltoxyds nicht genau bestimmen, vorzüglich wenn dieselbe etwas bedeutend ist. Man erhält nach wiederholtem Glühen des Oxyds verschiedene Gewichte; stets bekommt man aber eine gröfsere Menge Oxyd, als man eigentlich erhalten sollte. Der Grund davon ist, dass das Oxyd sich beim Glühen, oder vielmehr während des Erkaltens, höher oxydirt, was durchaus nicht vermieden werden kann, auch wenn man das geglühte Oxyd schnell im bedeckten Tiegel erkalten lässt.

Um nun genau die Quantität von Kobalt zu bestimmen, die das geglühte Oxyd enthält, ist es am besten, eine gewogene Menge desselben durch Wasserstoff in regulinisches Kobalt zu verwandeln, und aus dem Gewichte desselben die ganze Menge des Oxyds zu berechnen. Die Reduction geschieht sehr leicht in einem Porcellan- oder Platintiegel auf die Weise, wie

es oben, S. 79, bei der Reduction der Manganoxyde gezeigt worden ist.

Bei der Reduction darf nicht eine zu geringe Hitze angewandt werden, weil sich sonst nach dem Erkalten das reducirte Kobalt beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch entzünden könnte.

Wenn das zur Reduction angewandte Kobaltoxyd nicht vollkommen gut ausgesüfst worden ist und fremdartige Beimengungen, vorzüglich Thonerde, enthält, so entzündet sich das reducirte Metall beim Zutritt der atmosphärischen Luft pyrophorisch, wenn es auch vorher sehr stark geglüht worden war.

Nach Beetz (Pogg. Ann. Bd. 61. S. 472.) ist es nicht nöthig, das durch Kalilösung gefällte Oxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, wenn man die Menge des Kobalts mit Sicherheit in demselben bestimmen will. Man braucht den Niederschlag nur so lange zu glühen, bis er sein Gewicht nicht mehr verändert, dann hat er sich in eine bestimmte Verbindung von Oxyd mit Superoxyd ($4\,Co + \ddot{C}o$) verändert, aus welcher man den Gehalt an Kobaltoxyd berechnen kann. Auch durch Glühen des Superoxyds und der Verbindungen des Kobaltoxyds mit Kohlensäure erhält man durchs Glühen dieselbe Oxydationsstufe.

Eine Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron fällt das Kobaltoxyd aus seinen Auflösungen, selbst wenn man es damit kocht und sie keine ammoniakalischen Salze enthalten, nicht so vollständig, wie Kalihydrat; durch dieses Fällungsmittel kann es aber bei gehöriger Vorsicht so vollkommen niedergeschlagen werden, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelammonium Kobaltoxyd nicht mehr zu entdecken ist. Soll das Kobaltoxyd durch kohlensaures Alkali gefällt werden, so muss die Auflösung mit einem Ueberschuss des kohlensauren Alkali's zur Trockniss abgedampft und erhitzt werden, worauf man sie mit Wasser behandelt, welches die alkalischen Salze auszieht.

Bisweilen schlägt man das Kobaltoxyd als oxalsaures nieder. Es kann dies aus einer neutralen Auflösung geschehen durch eine Auflösung von saurem oxalsauren Kali oder von Oxalsäure, in welcher das oxalsaure Kobaltoxyd nicht aufgelöst wird. Besser ist es indessen, noch etwas kohlensaures Alkali hinzuzusetzen, doch so, dass die Auflösung noch schwach sauer bleibt. Das oxalsaure Salz fällt vollständig als ein weifsröthliches Pulver, aber sehr langsam, so dass oft nach mehreren Tagen die

Fällung noch nicht vollständig erfolgt ist. Dabei setzt es sich oft zum Theil so fest an die Wände des Gefäfses an, dass es nur mit Schwierigkeit zu sammeln ist. Man kann es mit kaltem Wasser aussüfsen. Durchs Glühen verwandelt es sich in metallisches Kobalt, doch da beim Erhitzen beim Zutritt der Luft etwas davon oxydirt werden könnte, so ist es besser, es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu erhitzen. — Sind in einer Auflösung ammoniakalische Salze enthalten, so kann aus einer solchen das Kobaltoxyd als oxalsaures Salz nicht vollständig gefällt werden. — Das Kobaltoxyd kann man von einigen Substanzen, die nicht durch Oxalsäure gefällt werden, durch diese Säure trennen.

Sind in der Flüssigkeit, aus welcher das Kobaltoxyd gefällt werden soll, freies Ammoniak und ammoniakalische Salze enthalten, so kann es nicht durch Kali niedergeschlagen werden. Man kann zwar die Auflösung mit einer gehörigen Menge von kohlensaurem Kali versetzen, und dann durch Abdampfen die ammoniakalischen Salze nach und nach zerstören; doch diese Methode ist, besonders wenn die Menge der ammoniakalischen Salze bedeutend ist, ziemlich umständlich, und giebt doch kein genaues Resultat, selbst wenn das Abdampfen bis zur Trockniss fortgesetzt wird; denn das Kobaltoxyd wird durch kohlensaure Alkalien nicht vollständig gefällt, sondern durch das Abdampfen bis zur Trockniss zum Theil in Superoxyd verwandelt.

Besser und kürzer ist es daher, in diesen Fällen das Kobaltoxyd durch Schwefelammonium als Schwefelkobalt niederzuschlagen. Die Auflösung des Oxyds muss neutral sein, oder kann auch ammoniakalisch gemacht werden, denn das Schwefelkobalt ist in freien Alkalien ganz unlöslich. Das Schwefelkobalt fällt als ein schwarzer Niederschlag, der minder voluminös als der des Schwefeleisens ist, und sich nicht, wie dieser, an der Luft oxydirt. Zum Aussüfsen des Schwefelkobalts bedient man sich am besten eines Wassers, das mit etwas Schwefelammonium versetzt ist.

Um die Menge des Kobalts im Schwefelkobalt zu erfahren, trocknet man den Niederschlag, und schüttet ihn, nachdem man ihn so viel als möglich vom Filtrum getrennt hat, in ein Becherglas. Das Filtrum verbrennt man auf dem Deckel eines Platin- oder kleinen Porcellantiegels zu Asche, und bringt diese ebenfalls in das Becherglas zum Schwefelkobalt. Man digerirt dasselbe warm mit Königswasser so lange, bis das Kobalt sich ganz

darin aufgelöst hat, und nur Schwefel von ganz gelber Farbe ungelöst zurückgeblieben ist. Chlorwasserstoffsäure allein vermag das Schwefelkobalt nicht zu zersetzen. Man verdünnt dann die Auflösung mit Wasser, filtrirt sie und süfst den Rückstand aus; darauf fällt man aus der Auflösung das Kobaltoxyd durch Kalihydratlösung. Das erhaltene Oxyd wird geglüht, gewogen und darauf durch Wasserstoffgas reducirt. — Das Filtrum mit dem Schwefelkobalt darf man nicht mit Salpetersäure oder Königswasser digeriren, weil durch längere Einwirkung dieser Säuren auf das Filtrum so viel organische Materie aufgelöst wird, dass die nachherige Fällung des Kobaltoxyds durch Kali nicht mehr vollständig geschehen kann. War das Kobaltoxyd nur in Salpetersäure aufgelöst, so kann durch Abdampfen und anhaltendes Glühen, oder durch Reduction mit Wasserstoffgas das Kobalt bestimmt werden.

Bestimmung des Kobaltsuperoxyds. — Das Superoxyd des Kobalts wird, wie das Oxyd, durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur zu Metall reducirt. Auch kann es, besonders aber leicht das Hydrat desselben, nach Beetz, durch anhaltendes Glühen in Oxyd-Superoxyd ($4\dot{Co} + \ddot{\bar{Co}}$) verwandelt werden. Ist das Superoxyd mit anderen Oxyden verbunden, von denen es nur in Auflösungen getrennt werden kann, so muss die Substanz in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. Wird sie damit erhitzt, so verwandelt sich das Kobaltsuperoxyd, unter Chlorentwicklung, in Chlorkobalt. Aus der Auflösung kann dann Kobaltoxyd durch Kalihydrat gefällt werden. — Ist in der Auflösung nicht vollständig alles Superoxyd in Oxyd verwandelt worden, so wird dasselbe durch Kalihydratlösung beim Erhitzen mit einer mehr schmutzig-braunen Farbe gefällt. Die Fällung ist aber vollständig, und durchs Glühen des Niederschlags erhält man dieselben Resultate, als wenn in der Auflösung reines Oxyd enthalten gewesen wäre.

Ist das Superoxyd in einer Auflösung enthalten, und es kann als Superchlorid in einer sauren Flüssigkeit enthalten sein, so wird es aus derselben vollständig in der Kälte durch kohlensaure Baryterde gefällt. Die vollständige Fällung erfolgt indessen erst nach 12 oder 18 Stunden.

Trennung des Kobaltoxyds vom Zinkoxyd. — Vom Zinkoxyd kann das Kobaltoxyd nicht durch reine Kaliauflösung getrennt werden. Das Zinkoxyd wird zwar dadurch aufgelöst, aber das ungelöst zurückbleibende Kobaltoxyd enthält noch im-

mer eine grofse Menge Zinkoxyd, welches durch kein Ueber maafs des Kali's davon geschieden werden kann.

Die beste Methode, beide Oxyde von einander zu scheiden, besteht darin, dass man sie in essigsaure Salze verwandelt, und aus der Auflösung derselben, zu welcher man noch freie Essigsäure hinzufügen muss, das Zinkoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzink fällt. Das Kobaltoxyd bleibt aufgelöst, doch nur wenn hinreichende freie Essigsäure in der Auflösung war; denn aus einer neutralen essigsauren Auflösung wird das Kobaltoxyd vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkobalt gefällt. Es darf aber aufser Essigsäure keine andere Säure in der Flüssigkeit sein, weil bei Gegenwart unorganischer Säuren das Zinkoxyd nicht vollständig durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. — Die Verwandlung der Oxyde in essigsaure Salze, geschieht am besten auf die Weise, wie es bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul gezeigt worden ist (S. 136.).

Nach Haidlen und Fresenius kann die Trennung des Kobalt- und Zinkoxyds vermittelst Cyankaliums geschehen. Man fügt nämlich zur Lösung beider Oxyde so viel Cyankalium hinzu, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich vollkommen gelöst hat. Dann versetzt man die klare gelbliche Lösung des gebildeten Doppelcyanürs mit Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss. Hierdurch erhält man in jedem Falle einen weifsen Niederschlag von Kobaltcyanidzink, während bei Ueberschuss von Zink Chlorzink, bei Ueberschuss von Kobalt Kobaltcyanidkalium gelöst bleibt. Man kocht nun, bis der Niederschlag vollständig aufgelöst und alle Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben ist, und setzt darauf Kalihydratlösung hinzu, bis der anfangs entstehende Niederschlag von Kobaltcyanidzink wieder gelöst ist. Man erwärmt darauf und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Zink als Schwefelzink. In der filtrirten Auflösung ist nun zinkfreies Kobaltcyanidkalium enthalten, aus welcher das Kobalt nur mit grofser Schwierigkeit mit Genauigkeit zu bestimmen ist. Man muss zu demselben Salpetersäure setzen, bis dieselbe im Ueberschuss vorhanden ist, und sie in einer Porcellanschale bis zur Trockniss abdampfen. Die trockne Masse wird darauf in einem Porcellantiegel geschmolzen und dann mit Wasser behandelt, wodurch Kobaltoxyd ungelöst zurückbleibt. Die Vorsichtsmaafsregeln, welche hierbei zu nehmen sind, werden weiter unten bei der Trennung des Ko-

balts vom Nickel vermittelst Cyankaliums ausführlich beschrieben werden (S. 162.).

Die zweckmäfsigste Trennung beider Oxyde ist vielleicht folgende. Man setzt zu der Auflösung derselben, wenn sie neutral ist, freie Chlorwasserstoffsäure, und verdünnt sie mit vielem Wasser. Man leitet sodann durch die Auflösung einen anhaltenden Strom von Chlorgas, so dass der über der Flüssigkeit befindliche Raum der geräumigen Flasche, wenn die Entwicklung des Gases aufgehört hat, Chlorgas enthält. Darauf fügt man kohlensaure Baryterde hinzu, welche schwarzes Kobaltsuperoxyd fällt, wenn dieselbe im Ueberschuss zugesetzt war. Unter öfterem Umrühren oder Umschütteln lässt man das Ganze in der Kälte während 12 bis 18 Stunden stehen. Dann filtrirt man die Fällung, und süfst sie mit kaltem Wasser aus. In der filtrirten Flüssigkeit fällt man, nach Entfernung der aufgelösten Baryterde vermittelst Schwefelsäure, das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron. — Das Kobaltsuperoxyd mit der überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryterde werden mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und das Kobaltoxyd durch Kalihydratlösung gefällt.

Aus einem Gemenge von Kobalt- und Zinkoxyd kann man letzteres als metallisches Zink verflüchtigen. Dies geschieht nach Berzelius auf folgende Weise. Die Mengung wird zuerst mit Kalihydratlösung behandelt, durch welche der gröfste Theil des Zinkoxyds aufgelöst wird; aus dieser Auflösung kann es durch Schwefelammonium abgeschieden werden. Das Ungelöste wird anfangs mit kaltem, und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, bis aller Kaligehalt ausgezogen worden ist. Darauf wird das Oxyd geglüht, gewogen, in einem Porcellantiegel mit pulverisirtem reinen Zucker (der beim Verbrennen keine Asche zurücklässt, weshalb er in einer Lösung von Alkohol umkrystallisirt sein muss) gemengt, und der Zucker durch vorsichtige Erhitzung verkohlt. Dann setzt man den Tiegel mit seinem Deckel in ein Bad von Magnesia in einem gröfseren, ebenfalls bedeckten Thontiegel, und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Die Oxyde werden reducirt; das Kobalt bleibt mit Kohle verbunden und gemengt zurück, das Zink raucht vollständig fort. Das zurückbleibende Kobalt wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung von der kohligen Masse filtrirt, zur Trockniss abgedampft,

und in Wasserstoffgas geglüht. Der Verlust an Gewicht ist das weggetriebene Zinkoxyd.

Eine Hauptbedingung bei dieser Methode ist das vorhergehende vollständige Auswaschen des Oxyds, weil, wenn es kalihaltig ist, das Kali auf die Glasur des Porcellantiegels einwirkt. Aus dem geglühten Oxyd kann oft noch mit kochendem Wasser eine Spur Kali ausgezogen werden. Daher thut man immer gut, das gemengte Oxyd, nachdem es ausgewaschen und geglüht worden ist, mit kochendem Wasser auf einen Kaligehalt zu prüfen, welcher dann ausgezogen werden kann, ehe es zu der Glühungsprobe gewogen wird.

Nach Ullgren (Berzelius Jahresbericht, 21ster Jahrg. S. 147.) scheidet man Zinkoxyd vom Kobaltoxyd folgendermafsen: Man fällt die Oxyde aus der Auflösung vermittelst kohlensauren Natrons, verdunstet sie bis zur Trockniss, und erhitzt den Rückstand gelinde, so dass aus der trocknen Masse durch Wasser mit den alkalischen Salzen nichts von den Oxyden ausgezogen wird. Die Oxyde werden gewaschen, gewogen, und in einer Kugelröhre ein gewogener Theil davon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas behandelt, aber nur bei anfangender Glühhitze. Sobald die Bildung von Wasser aufhört, lässt man die Masse in einem Strome von Wasserstoffgas erkalten. Das Kobaltoxyd ist zu Metall reducirt worden, nicht aber das Zinkoxyd. Man behandelt nun in einem verschlossenen Glase das Gemenge mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme von ungefähr 40° C. 24 Stunden hindurch. Das Zinkoxyd löst sich auf, das Kobalt bleibt zinkfrei zurück, und wird mit kohlensaurer Ammoniaklösung gewaschen. Die Lösung wird vorsichtig abgedampft, das zurückbleibende Zinkoxyd geglüht und gewogen. Das Kobalt wird in Salpetersäure gelöst, und seiner Quantität nach bestimmt. — Damit nachher das Zinkoxyd vom kohlensauren Ammoniak aufgelöst werde, müssen die Oxyde, welche bei der Behandlung mit Wasserstoffgas angewandt werden, fein zertheilt sein; ist dies nicht der Fall, so müssen sie vorher zum feinsten Pulver gerieben werden.

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxyd. — Vom Eisenoxyd trennt man das Kobaltoxyd auf dieselbe Weise, wie man Manganoxydul vom Eisenoxyd trennt. Man setzt zu der Auflösung beider Substanzen, besonders wenn wenig Eisenoxyd darin ist, Chlorammonium, das, in hinreichender Menge zu einer Auflösung von Kobaltoxyd gesetzt, die Fällung desselben

durch Ammoniak verhindert. Ist die Auflösung sehr sauer, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Die Auflösung wird alsdann mit Ammoniak unter denselben Vorsichtsmaafsregeln gesättigt, die S. 106 angegeben sind. Man fällt alsdann das Eisenoxyd durch ein neutrales bernsteinsaures Alkali, und behandelt das bernsteinsaure Eisenoxyd auf die oben beschriebene Weise. Aus der vom bernsteinsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge des Kobaltoxyds, indem man es durch Schwefelammonium als Schwefelkobalt fällt, und dieses so behandelt, wie es oben angegeben worden ist.

Es werden oft beide Oxyde blofs durch Ammoniak getrennt; dann muss man aber zu der Flüssigkeit, wenn sie nicht schon sehr sauer ist, sehr viel Chlorammonium setzen. Diese Methode, das Eisenoxyd durch Ammoniak und nicht durch bernsteinsaures Ammoniak zu fällen, und es dadurch vom Kobaltoxyd zu trennen, ist besonders dann anzuwenden, wenn die Menge des Eisenoxyds gegen die des Kobaltoxyds äufserst gering ist; doch ist diese Methode lange nicht so genau, wie die erstere. Durch beide Methoden indessen erhält man das Eisenoxyd nicht durchaus frei von jeder Spur von Kobaltoxyd, welche im Eisenoxyd durch das Löthrohr zu entdecken ist.

Die Trennung des Kobaltoxyds und Eisenoxyds vermittelst kohlensaurer Baryterde ist weniger zweckmäfsig, als die Trennung anderer Oxyde vom Eisenoxyd vermittelst derselben. Wenn nämlich die Auflösung beider Oxyde in der Kälte mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde behandelt wird, so schlägt sich mit dem Eisenoxyd etwas Kobaltoxyd nieder, und zwar mehr, als man, selbst bei Untersuchungen, die nicht den höchsten Grad von Genauigkeit zu erreichen brauchen, vernachlässigen darf.

Die Trennung beider Oxyde vermittelst Oxalsäure, wenn man das Kobaltoxyd mit der Vorsicht, die oben, S. 142, angegeben ist, fällt, giebt gute Resultate. Es ist hierbei aber nothwendig, dass das gefällte oxalsaure Kobaltoxyd erst längere Zeit nach der Fällung filtrirt werde; nur darf man das Ganze nicht dem Sonnenlichte aussetzen, durch welches das auflösliche oxalsaure Eisenoxyd zum Theil in schwer lösliches oxalsaures Eisenoxydul verwandelt wird, welches sich mit dem oxalsauren Kobaltoxyd fällen könnte.

Am leichtesten trennt man das Kobaltoxyd vom Eisenoxyd dadurch, dass man beide gemeinschaftlich aus ihrer Auflösung

durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällt, und diese mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Diese Methode ist ganz die nämliche, welche weiter unten, S. 152, bei der Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul beschrieben wird. Mit Umsicht ausgeführt, giebt sie genaue Resultate.

Trennung des Kobaltoxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Eisenoxydul vom Kobaltoxyd zu trennen, so muss man das Eisenoxydul entweder durch Salpetersäure, oder bei verdünnten sauren Auflösungen durch einen Strom von Chlorgas, oder durch chlorsaures Kali mit einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure vor der Trennung in Oxyd verwandeln.

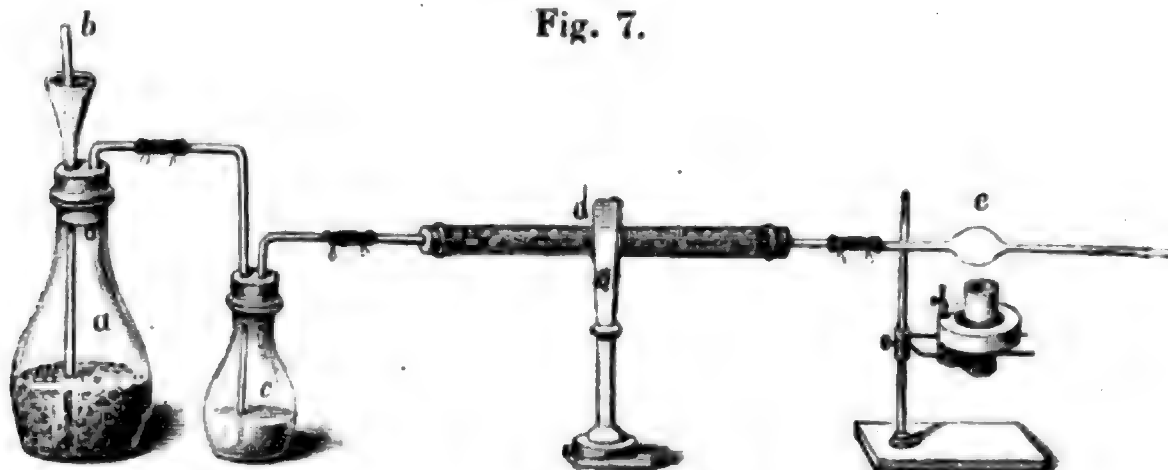
Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul. — Die Trennung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Sie gelingt auf die Weise, dass man beide Oxyde in Chlormetalle umändert, und diese mit Wasserstoffgas behandelt, wodurch das Chlorkobalt, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, zu metallischem Kobalt reducirt wird, während das Chlormangan unverändert bleibt.

Man schlägt zu diesem Zwecke zuerst beide Oxyde gemeinschaftlich nieder. Dies kann durch reine Kaliauflösung geschehen, wenn in der Auflösung nicht ammoniakalische Salze oder freies Ammoniak enthalten sind; ist dies aber der Fall, so muss man sich des kohlensauren Kali's oder Natrons bedienen, und die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss desselben bis zur Trockniss abdampfen und die trockne Masse erhitzen. Man kann auch beide Oxyde gemeinschaftlich durch Schwefelammonium aus einer neutralen oder ammoniakalischen Auflösung fällen, die Schwefelmetalle durch Salpetersäure zersetzen, und dann aus der salpetersauren Auflösung die Oxyde beider Metalle durch Kaliauflösung niederschlagen.

Die ausgesüfsten Oxyde werden geglüht und gewogen. Man bringt davon eine bestimmte Menge in eine Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, und leitet darüber, während die Kugel erhitzt wird, Chlorwasserstoffgas, um die Oxyde in Chlormetalle zu verwandeln. Zur Entwicklung des Chlorwasserstoffgases bedient man sich des abgezeichneten Apparates (siehe folgende Seite). Es wird in die Flasche *a* trocknes Chlornatrium geschüttet, und concentrirte Schwefelsäure, aber nur nach und nach, durch den Trichter *b* zugelassen. Damit das Chlorwasserstoffgas aus der breiartigen Masse nicht nicht aus dem Trichter *b* entweiche, ist es nur nöthig, einen

Glasstab in denselben zu stecken, der nur bis zu dem Anfange des langen Halses des Trichters reicht. Man wählt einen Glas-

Fig. 7.




stab von solcher Dicke, dass die in den Trichter *b* gegossene Schwefelsäure nur tropfenweise in die Flasche *a* fallen kann. Durch diese einfache Vorrichtung wird die Anwendung eines sogenannten Sicherheitstrichters ganz entbehrlich. Will man eine gröfsere Menge von Schwefelsäure zu dem Chlornatrium gelangen lassen, so braucht man nur für einen Augenblick den Glasstab im Trichter etwas in die Höhe zu ziehen; doch ist dies in den meisten Fällen nicht nöthig und nicht anzurathen, weil dadurch eine zu starke Entwicklung von Chlorwasserstoffgas und ein Schäumen entsteht, wodurch die Masse aus der Flasche *a* steigen könnte.

Das Chlorwasserstoffgas wird, um es zu trocknen, durch eine Flasche *c* mit concentrirter Schwefelsäure, und darauf durch eine Glasröhre *d* geleitet, welche mit Chlorcalcium angefüllt ist; es geht dann über die Oxyde, welche in der Glaskugel *e* liegen, und die man durch die Flamme einer Spirituslampe erhitzt, um sie in Chlormetalle zu verwandeln. Da es indessen sehr lange dauert, ehe die Oxyde vollständig in Chlormetalle verwandelt werden, so wäre es vortheilhafter, die Oxyde durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle zu verwandeln; allein es ist nicht möglich, eine bestimmte Menge davon mit Genauigkeit in eine Glaskugel zu bringen.

Ist die Verwandlung in Chlormetalle geschehen, so vertauscht man die Flasche *a* mit einer anderen, aus welcher Wasserstoffgas vermittelst Zink, Wasser und concentrirter Schwefelsäure entwickelt werden kann, und leitet dieses Gas über die Chlormetalle, während die Kugel *e*, worin diese sich befinden,

stark erhitzt wird. Die Entwicklung des Wasserstoffgases wird nicht eher unterbrochen, als bis sich nur noch unbedeutende Mengen von Chlorwasserstoffgas entwickeln; man kann es nie dahin bringen, dass die Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ganz aufhört; denn wenn auch das Chlorkobalt vollständig reducirt worden ist, so entwickeln sich immer noch unbedeutende Spuren von Chlorwasserstoffgas aus dem Chlormangan, welches zwar durch das Wasserstoffgas nicht reducirt wird, doch bei starker Hitze das Glas angreift, wodurch die Entwicklung sich schwach fortsetzt. Sobald daher nur unbedeutende weifse Nebel entstehen, wenn ein Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparats gehalten wird, so lässt man die Glaskugel erkalten, während die Entwicklung von Wasserstoffgas noch nicht aufhört.

Nach dem gänzlichen Erkalten bringt man die Glaskugel in Wasser, wodurch das Chlormangan aufgelöst wird und fein zertheiltes metallisches Kobalt ungelöst zurückbleibt. Das Chlormangan wird indessen nicht vollständig aufgelöst, sondern es bleiben davon noch braune Flocken zurück, die sich vermehren, wenn die Auflösung lange der atmosphärischen Luft ausgesetzt bleibt. Da sie länger im Wasser suspendirt bleiben, als das metallische Kobalt, so kann man sie mit der Chlormanganauflösung hiervon abgiefsen. Das Kobalt wird nun noch mit Wasser übergossen, das durch einige Tropfen äufserst verdünnter Chlorwasserstoffsäure sehr schwach sauer gemacht worden ist, wodurch die zurückgebliebenen Spuren von Mangan völlig aufgelöst werden, während das Kobalt unangegriffen bleibt. Man giefst dies Wasser aber bald davon ab, und süfst das Kobalt noch durch reines Wasser völlig aus. Es kann auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und bei sehr mäfsiger Hitze schnell getrocknet und dann gewogen werden. Will man sicherer gehen, so erhitzt man einen gewogenen Theil davon in Wasserstoffgas auf die Weise, wie oben, S. 142, gezeigt worden ist. — Aus der Auflösung des Chlormangans fällt man durch kohlensaures Alkali kohlensaures Manganoxydul auf die oben S. 79 angegebene Art. — Völker hat die Bemerkung gemacht, dass bei sehr starker Hitze das Manganchlorür etwas flüchtig ist, weshalb nur mäfsige Hitze angewendet werden darf.

Eine andere Trennung ist von Liebig (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 41. S. 293.) angegeben worden. Man versetzt die saure Auflösung beider Substanzen mit Cyankalium, wodurch

Niederschläge von Mangancyanür und Kobaltcyanür entstehen. Dann fügt man Cyankalium im Uebermaafs hinzu, worin sich das Kobaltcyanür und ein Theil des Mangancyanürs löst, während, wenn man nicht eine überaus grofse Menge von Cyankalium nimmt, was ganz unnöthig ist, ein anderer Theil des Mangancyanürs ungelöst bleibt. Darauf filtrirt man und wäscht aus. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen, indem man zuweilen einen Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu thut, doch nicht so viel, dass die Flüssigkeit sauer wird, und dann verfährt man bei der Scheidung des darin gelösten Mangans und Kobalts genau so, wie es bei der weiter unten beschriebenen Trennung des Nickels vom Kobalt gezeigt wird. Das zuerst abfiltrirte Mangancyanür löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, kocht die Auflösung, bis die Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, fällt das Manganoxydul mit kohlensaurem Natron, und rechnet die Menge desselben zu der anderen Menge desselben.

Die am wenigsten umständliche Trennung des Mangans vom Kobalt beruht darauf, das zwar das Kobaltoxyd aus seinen Auflösungen, besonders wenn sie etwas sauer sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetall gefällt wird, dass aber das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelkobalt sich durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt. Wenn sich die Oxyde in einer sauren Lösung, die jedoch keine Salpetersäure enthalten darf, befinden, so macht man sie ammoniakalisch, und fällt sie als Schwefelmetalle durch Hinzufügung von Schwefelammonium. Es wird alsdann zur Flüssigkeit sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure gesetzt, bis dieselbe sehr schwach sauer ist. Das ungelöste Schwefelkobalt wird mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser, zu welchem eine Spur von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, ausgesüfst. Das Schwefelmangan löst sich mit Leichtigkeit auf. Aber obgleich die vom Schwefelkobalt abfiltrirte Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium einen etwas schmutzig fleischfarbenen Niederschlag giebt, so enthält doch das gefällte Schwefelmangan geringe Spuren von Schwefelkobalt, und wenn es daher in der Flüssigkeit von Neuem mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, so bleiben geringe Mengen des schwarzen Schwefelkobalts zurück. — Durch eine solche wiederholte Behandlung kann man eine sehr annähernde Scheidung bewirken und genaue Resultate erhalten.

Nach Ullgren (Berzelius Jahresb., 21ster Jahrg. S. 147.) scheidet man das Manganoxydul vom Kobaltoxyd auf folgende Weise: Die gemeinschaftliche Auflösung dieser Oxyde wird mit unterchlorichtsaurem Kali mit einem Zusatz von Kalihydrat gefällt, wobei sie als Superoxyde niederfallen. Ein wenig Mangan bleibt in der Lösung als Säure zurück, welches man durch Vermischung der abfiltrirten Flüssigkeit mit Alkohol oder Ammoniak und durch Kochen mit Leichtigkeit ausfällen kann. Die gewaschenen Superoxyde werden dann in einem Platingefäfs in reiner, vollkommen kieselfreier, aber verdünnter Fluorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und das Gemisch bis nahe zum Kochen erhitzt. Bei der Auflösung in Fluorwasserstoffsäure entwickelt sich Sauerstoffgas aus dem Kobaltsuperoxyd, und ein Theil des gelösten Manganfluorids wird in Mangansuperfluorid verwandelt. Das Ammoniak reducirt beim Erhitzen sowohl dieses, als auch einen Theil des Kobaltfluorids, so dass Manganoxyd allein gefällt wird und Kobaltfluorür sich in der Ammoniakflüssigkeit auflöst. Die Methode erfordert, dass man mit einem Trichter von reinem Silber versehen sei, zur Filtrirung der Lösung und Auswaschung des Manganoxyds, so wie auch, dass man das Durchgehende in einem Gefäfs von Platin aufsammle, weil Glas und Porcellan angegriffen werden. Das Manganoxyd soll auf diese Weise frei von einer Einmischung von Kobalt erhalten werden. Die Lösung in Ammoniak wird verdunstet, das Fluor durch Schwefelsäure ausgetrieben, und aus der Auflösung des schwefelsauren Kobaltoxyds dasselbe mit Kalihydratlösung gefällt.

Döbereiner (Ann. der Pharm., Bd. XIV. S. 245.) hat folgende Methode angegeben, um Kobalt vom Mangan zu scheiden. Man verwandelt beide in Chlormetalle, löst diese in wasserfreiem Weingeist auf, und setzt der gesättigten Auflösung die 15- bis 20fache Volummenge reinen Aethers zu. Das Manganchlorür wird dadurch pulverig gefällt, während das Kobaltchlorid aufgelöst bleibt. Giefst man von dem pulverigen Niederschlage die blaue Auflösung ab, löst dann denselben in der kleinsten Menge wasserfreien Alkohols auf, und vermischt die Auflösung wieder mit einer grofsen Menge Aether, so wird alles anhängende Kobaltchlorid aufgelöst, und das Manganchlorür bleibt, nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation, rein zurück. Es ist hierbei nöthig, dass man zur Fällung des Manganchlorürs alkoholfreien Aether anwende, und die Mischung immer 6 bis

12 Stunden hindurch stehen lasse, ehe man die kobaltchloridhaltige Flüssigkeit von dem Niederschlage trennt.

Trennung des Kobaltoxyds von der Thonerde. — Von der Thonerde kann man das Kobaltoxyd nicht durch Kalihydratauflösung trennen, wenn die Auflösung beider Substanzen auch zu wiederholten Malen mit einem Uebermaafs derselben gekocht wird. Es bleibt eine beträchtliche Menge von Thonerde beim gefällten Kobaltoxyd.

Eine sichrere Trennung geschieht, wenn man das Gemenge von Thonerde und Kobaltoxyd mit Kalihydrat in einem Silbertiegel über der Spirituslampe schmelzt und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Das ungelöste Kobaltoxyd enthält zwar etwas Kali aber keine Thonerde.

Die Trennung beider geschieht besser entweder durch kohlensaure Baryterde, oder vermittelst Weinsteinsäure und Schwefelammonium, wie Manganoxydul von der Thonerde getrennt wird.

Auch durch Cyankalium kann, nach Fresenius und Haidlen, die Scheidung geschehen. Man versetzt die Auflösung mit kohlensaurem Kali, fügt dann Cyankalium hinzu, wodurch das Kobaltoxyd gelöst wird, während die Thonerde ungelöst zurückbleibt, welche man in Säuren wiederum auflösen und durch Ammoniak und Schwefelammonium fällen muss.

Trennung des Kobaltoxyds von der Talkerde. — Von der Talkerde trennt man das Kobaltoxyd gewöhnlich auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider Substanzen so viel Chlorammonium, dass durch hinzugesetztes Ammoniak weder Talkerde noch Kobaltoxyd gefällt wird. Hat man eine saure Auflösung, so ist der Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man versetzt die Auflösung alsdann mit Schwefelammonium; das hierdurch gefällte Schwefelkobalt wird filtrirt und mit Wasser, zu dem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist, ausgesüfst. Um die Menge des darin befindlichen Kobalts zu bestimmen, behandelt man es auf die oben beschriebene Weise. — Aus der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit wird die Talkerde quantitativ am besten durch phosphorsaures Natron bestimmt.

Es ist indessen zu bemerken, dass, nach Berzelius, diese Trennung nicht ganz so scharf ist, wie man gewöhnlich annimmt. Mit dem Schwefelkobalt fällt oft etwas Schwefelmagnesium nieder, besonders wenn das Schwefelammonium nicht einen Ueber-

schuss an Schwefel oder Schwefelwasserstoff enthält. Die Gegenwart der Talkerde kann man, wenn das Schwefelkobalt in Kobaltoxyd verwandelt worden ist, in diesem leicht übersehen. Es ist daher gut, das Kobaltoxyd in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung zur Trockniss zu verdampfen, und die trockne Masse bei einer Temperatur zu erhitzen, welche noch nicht bis zum sichtbaren Glühen geht. Dadurch erhält man Kobaltsuperoxyd, und die Talkerde lässt sich mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure ausziehen. Letzteres ist darum vorzuziehen, weil man blofs die Lösung bis zur Trockniss abzudampfen und zu glühen braucht, um reine Talkerde zu erhalten. Diese Scheidungsmethode ist indessen nicht vollständig; und es hält schwer, aus einem Kobaltoxyd, das Talkerde enthält, letztere vollständig auszuziehen, ohne etwas Kobaltoxyd zugleich aufzulösen.

Wenn man das Kobaltoxyd und die Talkerde als neutrale essigsaure Salze erhalten kann, so können sie aus der verdünnten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden. Ist keine freie Essigsäure vorhanden, so kann das Kobaltoxyd ziemlich vollständig als Schwefelkobalt gefällt werden; die Talkerde bleibt aufgelöst.

Nach Ullgren (Berz. Jahresb., 21ster Jahrg. S. 146) kann man das Kobaltoxyd von der Magnesia auf folgende Weise scheiden: Die gemeinschaftliche Auflösung wird durch ein Gemisch von unterchlorichtsaurem Kali und Kalihydrat niedergeschlagen. Es fällt dadurch Kobaltsuperoxyd, vermischt oder verbunden mit Magnesiahydrat nieder. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, und bei + 30 bis 40° noch feucht mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, die man im Ueberschuss hinzusetzt, digerirt. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von Chlormagnesium und Quecksilberchlorid, und die Magnesia wird aufgelöst, während eine entsprechende Menge von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird. Die Lösung und das Waschwasser werden in einem gewogenen Porcellantiegel zur Trockniss verdunstet, darauf das Quecksilberchlorid durch Erhitzung ausgetrieben, und der Rückstand mit reiner Salpetersäure übergossen, welche im Wasserbade abgedunstet wird, wobei sich Chlor und Stickstoffoxyd entwickeln. Die zurückbleibende salpetersaure Magnesia wird geglüht und gewogen. Das Kobaltsuperoxyd wird zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht, und zwar in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, um es zu reduciren.

Die Trennung der Magnesia vom Kobaltoxyd kann auch,

nach Fresenius und Haidlen, durch Cyankalium auf dieselbe Weise geschehen, wie die des Zinkoxyds von der Magnesia.

Wenn man Magnesia von Kobaltoxyd dadurch trennt, dass man zu einer ammoniakalischen Auflösung beider Basen, welche ammoniakalische Salze enthält, phosphorsaures Natron setzt, so enthält die gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde etwas Kobaltoxyd.

Trennung des Kobaltoxyds von der Kalkerde. — Von der Kalkerde trennt man das Kobaltoxyd gewöhnlich durch oxalsaures Ammoniak. Die Auflösung beider wird mit so viel Chlorammonium versetzt, dass ein Ueberschuss von hinzugesetztem Ammoniak kein Kobaltoxyd fällt. Hat man eine saure Auflösung, so ist dieser Zusatz von Chlorammonium nicht nöthig. Man fällt darauf durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde, und schlägt dann aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Flüssigkeit das Kobaltoxyd auf die Weise, wie es oben angegeben worden ist, nieder. Hierbei ist aber nothwendig, die oxalsaure Kalkerde sehr schnell zu filtriren, und den Zutritt der Luft so viel als möglich davon abzuhalten, damit in der ammoniakalischen Flüssigkeit das Kobaltoxyd sich nicht höher oxydirt.

Da das oxalsaure Kobaltoxyd nur durch eine groſse Menge von Ammoniak aufgelöst wird, so ist diese Methode, die Kalkerde vom Kobaltoxyd zu trennen, obgleich sie gewöhnlich angewandt wird, nicht zu empfehlen. Ein besseres Resultat erhält man auf folgende Weise: Zu der ammoniakalischen Auflösung beider Substanzen setzt man Schwefelammonium, wodurch das Kobaltoxyd als Schwefelkobalt gefällt wird. Man filtrirt dies schnell, und verhindert beim Filtriren so viel als möglich den Zutritt der atmosphärischen Luft, damit das Schwefelkobalt sich nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt; darauf wird es mit Wasser, zu dem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist, ausgesüſst. In der vom Schwefelkobalt abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssig hinzugesetzte Schwefelammonium, und scheidet alsdann die Kalkerde daraus. Hierbei ist es gut, in einer Flasche, die verkorkt werden kann, das Schwefelkobalt sich erst gehörig absetzen zu lassen und dann zu filtriren, damit die in der Auflösung enthaltene Kalkerde schnell durchs Filtrum läuft, ehe sich noch in ihr durch den Zutritt der atmosphärischen Luft kohlensaure Kalkerde bilden kann.

Nach Fresenius und Haidlen trennt man die Kalkerde vom Kobaltoxyd, indem man die Lösung beider mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, und dann Cyankalium hinzufügt. Man erwärmt sehr gelinde, bis das gefällte kohlensaure Kobaltoxyd sich wieder gelöst hat, und filtrirt die kohlensaure Kalkerde ab. In der Auflösung ist Kobaltcyanid-Kalium, aus welcher das Kobaltoxyd abzuscheiden etwas beschwerlich ist. Es geschieht wie oben, S. 145, gezeigt worden.

Man kann die Kalkerde vom Kobaltoxyd auch auf dieselbe Weise von einander scheiden, wie Manganoxydul vom Kobaltoxyd, indem man beide in Chlormetalle verwandelt, und diese mit Wasserstoffgas behandelt (S. 149.).

Trennung des Kobaltoxyds von der Strontianerde. — Von der Strontianerde trennt man das Kobaltoxyd nach allen denselben Methoden, wie man es von der Kalkerde trennt. Man könnte auch die Trennung durch Schwefelsäure bewirken.

Trennung des Kobaltoxyds von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Kobaltoxyd ohne Schwierigkeit durch Schwefelsäure. Aus der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kobaltoxyd durch Kalihydratlösung.

Trennung des Kobaltoxyds von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Kobaltoxyd dadurch, dass man zu der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung Schwefelammonium setzt, und dadurch Schwefelkobalt fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit zerstört man erst den Ueberschuss des hinzugesetzten Schwefelammoniums durch eine Säure, und bestimmt dann die Menge des Alkali's auf die bekannte Weise.

Man kann auch diese Substanzen auf dieselbe Weise wie Manganoxydul vom Kobaltoxyd trennen, indem man sie in Chlormetalle verwandelt, und diese mit Wasserstoffgas behandelt (S. 149.).

---

## XXII. Nickel.

Bestimmung des Nickels und des Nickeloxyds. — Das Nickeloxyd wird aus seinen Auflösungen, wie das Kobalt-

oxyd, am besten durch reine Kaliauflösung niedergeschlagen. Es fällt als ein apfelgrüner, voluminöser Niederschlag so vollständig, dass in der abfiltrirten Flüssigkeit keine Spuren von Nickeloxyd mehr entdeckt werden können, wenn bei der Fällung die gehörige Vorsicht beobachtet, und vorzüglich, wenn das Ganze erhitzt worden ist. Der Niederschlag ist schwer auszusüfsen, weshalb dazu heifses Wasser angewandt werden muss. Nach dem Aussüfsen wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Durch das Glühen wird er dunkelgrün; er besteht dann aus reinem Oxyd, das bei mehrmaligem Glühen und Erkalten keine Gewichtsveränderung erleidet. Es ist daher nicht nöthig, das geglühte Nickeloxyd durch Wasserstoffgas zu reduciren, was beim Kobaltoxyd erforderlich ist.

Zum Fällen des Nickeloxyds bedient man sich am besten nur des Kalihydrats, weil es durch kohlensaures Kali oder kohlensaures Natron nicht so vollständig gefällt wird Wenn das Nickeloxyd durch kohlensaures Alkali gefällt werden soll, so muss man ebenso verfahren, wie bei der Fällung des Kobaltoxyds durch kohlensaures Alkali (S. 142.).

Kalihydrat schlägt das Nickeloxyd nicht nur aus Auflösungen, die Chlorammonium oder andere ammoniakalische Salze enthalten, vollkommen und zwar schon in der Kälte nieder, sondern es fällt dasselbe auch aus Auflösungen, die freies Ammoniak enthalten. Durch dieses Verhalten gegen Kali unterscheidet sich das Nickeloxyd sehr vom Kobaltoxyd.

Durch Schwefelammonium kann das Nickeloxyd nicht so gut wie das Kobaltoxyd aus neutralen oder ammoniakalisch gemachten Auflösungen gefällt werden, denn Schwefelnickel ist etwas auflöslich in einem Ueberschuss von Schwefelammonium, und bildet mit demselben eine bräunliche, und im concentrirten Zustande eine ganz undurchsichtige Auflösung. Wenn diese Auflösung abgedampft wird, so schlägt sich zwar ein Theil des Schwefelnickels wieder nieder, aber ein anderer Theil wird oxydirt und bleibt in der Auflösung.

Die Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel, aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen, glückt noch am besten auf folgende Weise: Man versetzt die mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit in einem Becherglase mit Schwefelammonium, welches möglichst wenig gelb gefärbt ist, vermeidet dabei aber einen sehr grofsen Ueberschuss desselben, so wie auch selbst ein Ueberschuss von Ammoniak nachtheilig sein kann;

alsdann bedeckt man das Glas mit Löschpapier und lässt es an einem sehr gelinde erwärmten Orte einige Zeit stehen. Der Ueberschuss des hinzugesetzten Schwefelammoniums wird durch den Sauerstoff und durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft langsam zerstört, während das gefällte Schwefelnickel sich noch nicht oxydirt. Wenn die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr bräunlich gefärbt ist, filtrirt man das Schwefelnickel und süfst es schnell mit Wasser aus, zu welchem sehr wenig Schwefelammonium gesetzt worden ist. Bei gehöriger Vorsicht glückt es, die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit frei von Nickel zu erhalten.

Es gelingt nur selten, den Ueberschuss des zur Nickeloxydauflösung hinzugesetzten Schwefelammoniums durch eine schwache Säure, z. B. durch Essigsäure, vollständig zu zerstören, ohne zugleich etwas des gefällten Schwefelnickels zu zersetzen. So wie die geringste Menge dieser Säure im Ueberschuss hinzugefügt wird, enthält gleich die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit aufgelöstes Nickeloxyd.

Ist in einer Auflösung Nickeloxyd gemeinschaftlich mit anderen Oxyden enthalten, die durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden, so wird es vollständig niedergeschlagen, und ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst nichts vom Schwefelnickel auf.

Das erhaltene Schwefelnickel wird wie das entsprechende Schwefelkobalt behandelt, um es in Nickeloxyd zu verwandeln (S. 143). Wie das Schwefelkobalt wird auch das Schwefelnickel nicht durch Chlorwasserstoffsäure allein zersetzt.

Ist Nickeloxyd in reiner Salptersäure aufgelöst, so kann dasselbe durch Abdampfen und Glühen des trocknen Rückstandes erhalten werden.

**Bestimmung des Nickelsuperoxyds.** — Das Superoxyd des Nickels wird durch Glühen in Nickeloxyd verwandelt. Es kann auch durch Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorentwicklung aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Kalilösung Nickeloxyd gefällt werden.

**Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd.** — Die Trennung des Nickeloxyds vom Kobaltoxyd ist mit Schwierigkeiten verknüpft; es haben die berühmtesten Chemiker dafür mehr oder weniger passende Methoden vorgeschlagen. Es kann hier nicht davon die Rede sein, wie man überhaupt Nickeloxyd frei von Kobaltoxyd darstellt, ohne darauf Rück-

sicht zu nehmen, ob auch die ganze Menge des Nickeloxyds erhalten wird; sondern nur davon, wie die quantitative Trennung beider Oxyde am besten bewerkstelligt werden kann.

Der älteren Methoden, welche schon seit längerer Zeit nicht mehr angewandt werden, soll hier nicht Erwähnung geschehen, sondern nur der, welche jetzt noch in Anwendung kommen. Die noch gebräuchlichen Scheidungsarten sind die von R. Phillips, Laugier und Liebig.

Die Methode von Phillips (Phil. Mag. Bd. XVI. S. 312.) war bis auf die neuere Zeit die, welche am häufigsten angewandt wurde. Man löst danach beide Oxyde in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Fällt dadurch etwas Kobaltoxyd, so war die Menge des gebildeten ammoniakalischen Salzes nicht hinreichend; man macht daher die Auflösung von Neuem sauer und übersättigt sie wieder mit Ammoniak. Man kann auch gleich zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorammonium hinzusetzen, und sie dann mit Ammoniak übersättigen, wodurch kein Niederschlag mehr entstehen wird. Die gewöhnlich blaue Auflösung verdünnt man mit vielem Wasser. Je gröfser die Menge des Kobaltoxyds in der Auflösung ist, desto mehr Wasser muss hinzugesetzt werden; doch muss man dieses vorher kochen, um es von aller atmosphärischen Luft zu befreien.

Die verdünnte Auflösung wird noch heifs in ein Glas gebracht, das verkorkt werden kann; alsdann setzt man Kalihydratauflösung hinzu und verschliefst das Gefäfs. Durch das Kali wird aus der ammoniakalischen Auflösung nur Nickeloxyd gefällt; das Kobaltoxyd bleibt vollständig aufgelöst. Hat die Auflösung durch Kaliauflösung die blaue Farbe vollständig verloren und sich vom aufgelösten Kobaltoxyd hell- oder dunkelroth gefärbt, so kann man vermuthen, dass die Menge des hinzugesetzten Kali's hinreichend gewesen ist.

Wenn das Nickeloxyd sich vollständig gesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit durch ein Filtrum gegossen; darauf bringt man das Nickeloxyd ebenfalls aufs Filtrum und süfst es mit heifsem Wasser aus. Die Verdünnung der Auflösung beider Oxyde mit luftfreiem Wasser war deshalb nothwendig, weil sich in einer ammoniakalischen Auflösung etwas Kobaltoxyd leicht in Superoxyd verwandelt, welches das Nickeloxyd verunreinigen kann. Je mehr die Auflösung verdünnt ist, desto weniger leicht oxydirt sich das Kobaltoxyd höher.

Die Menge des Kali's, welche zur Fällung des Nickeloxyds erfordert wird, ist oft sehr bedeutend, wenn die Menge des Ammoniaks in der Auflösung sehr grofs ist. Man muss deshalb, wenn man zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Kali gesetzt, und dadurch keinen Niederschlag erhalten hat, mit dem Zusetzen des Fällungsmittels fortfahren, und nicht zu schnell die Meinung fassen, dass kein Nickeloxyd in der Auflösung vorhanden sei. Je mehr Chlorammonium in der Flüssigkeit enthalten war, und je mehr Kali man zur Fällung des Nickeloxyds bedarf, um so reiner erhält man dasselbe vom Kobaltoxyd.

Aus der vom Nickeloxyd abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man nun das Kobaltoxyd am besten dadurch, dass man es durch Schwefelammonium fällt, und das erhaltene Schwefelkobalt so behandelt, wie es S. 143 angegeben worden ist.

Bei Anwendung dieser Methode ist man indessen nie sicher, dass das gefällte Nickeloxyd frei, selbst von bedeutenden Mengen von Kobaltoxyd sei. Wenn die Menge des ammoniakalischen Salzes in der Auflösung nicht sehr beträchtlich gewesen ist, so fällt durch Kalihydrat mit dem Nickeloxyd oft sehr viel Kobaltoxyd. Nun kann namentlich ein Ungeübter nie wissen, wie viel des ammoniakalischen Salzes nöthig ist. Man kann freilich nur anrathen, in jedem Falle recht viel davon anzuwenden, dann aber braucht man oft unglaublich grofse Mengen von Kalihydrat zur Ausfällung des Nickeloxyds. Es ist keine Uebertreibung, wenn man behauptet, dass dasselbe pfundweise angewandt werden muss, wenn mehr als ein Gramm Kobaltoxyd vom Nickeloxyd getrennt werden soll.

Aber selbst in analytischen Untersuchungen Geübte dürfen niemals das nach der Methode von Phillips gefällte Nickeloxyd für rein halten. Denn schon das Löthrohr wird oft die Gegenwart des Kobaltoxyds darin nachweisen. Es ist bei quantitativen Untersuchungen nothwendig, dasselbe wiederum aufzulösen und noch einmal auf dieselbe Weise zu behandeln, wie die ursprüngliche Verbindung, wodurch oft eine neue Menge von Kobaltoxyd aus dem Nickeloxyd abgeschieden wird. Versäumt man diese Vorsicht, so kann ein Ungeübter oft 30 Proc. Nickeloxyd mehr erhalten, als er eigentlich erhalten sollte, aber der Kobaltgehalt giebt sich schon durch das Löthrohr leicht zu erkennen.

Ist in der Auflösung Talkerde, aufser den Oxyden des Kobalts und des Nickels, enthalten, so gelingt die Trennung, nach Berzelius, oft nicht, weil aus der ammoniakalischen Auflö-

sung durch Kalihydratlösung Kobaltoxyd-Talkerde gefällt wird, welche eine grüne Farbe, wie die des Nickeloxyds, hat. Es hängt dann von der Menge der Talkerde ab, ob noch etwas oder gar kein Kobaltoxyd in der Auflösung zurückbleibt.

Was die Methode von Laugier (Ann. de Chim. et de Phys. Bd. 9. S. 267) betrifft, so ist dieselbe von dem Urheber selbst nicht für quantitative Scheidungen vorgeschlagen worden, sondern sie wurde nur angewandt, um die Metalle rein von einander zu erhalten. Sie kann sich nur höchstens für den Fall eignen, wenn die Menge des Nickeloxyds äufserst gering gegen die des Kobaltoxyds ist.

Man fällt beide Oxyde durch Kalilösung aus ihrer Auflösung, und übergiefst sie mit einer Auflösung von Oxalsäure, wodurch sie in oxalsaure Salze verwandelt werden, die in einem Ueberschuss von Oxalsäure fast unlöslich sind, weshalb die über den Salzen stehende Flüssigkeit abgegossen, oder für sich abgedampft, und der Rückstand den Salzen hinzugefügt werden kann. Die Salze werden sodann in einem Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst, die Auflösung mit Wasser verdünnt, und längere Zeit bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft ausgesetzt, wodurch das freie Ammoniak nach und nach sich verflüchtigt. In dem Maafse, als dies geschieht, scheidet sich das Nickelsalz mit weifsgrünlicher Farbe aus, während das Kobaltsalz aufgelöst bleibt. Man giefst die rosenrothe Flüssigkeit in ein anderes Glas, und lässt sie in demselben wiederum stehen, um zu sehen, ob sich von neuem Nickelsalz aus derselben absondert.

Lässt man indessen die rosenrothe Kobaltauflösung zu lange an der Luft stehen, so schlägt sich endlich aus ihr auch das oxalsaure Kobaltoxyd nieder, und sie wird farblos; wenn dagegen die ammoniakalische Auflösung zu kurze Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist, so kann das aufgelöst gebliebene Kobaltsalz noch etwas Nickeloxyd enthalten.

Die Methode hat daher den Nachtheil, dass man nicht mit Bestimmtheit entscheiden kann, wann die vollständige Ausscheidung des Nickelsalzes stattgefunden, und die des Kobaltsalzes noch nicht begonnen hat; daher kann man sie nur in seltenen Fällen bei quantitativen Scheidungen anwenden. Aber man kann durch sie, wie dies im ersten Theile gezeigt worden ist, mit grofser Sicherheit bestimmen, ob ein Nickelsalz kobalthaltig sei.

Von den bisher angewandten Methoden der Trennung des Nickels vom Kobalt giebt unstreitig die von Liebig (Ann. der

Chem. und Pharm. Bd. 41 S. 285) vorgeschlagene die genauesten Resultate. Aber sie giebt diese nur bei Beobachtung vieler Vorsichtsmaafsregeln.

Man setzt zur Auflösung beider Metalle Chlorwasserstoffsäure bis zum starken Vorwalten, und fügt dann so lange Cyankalium hinzu, bis der entstandene Niederschlag von Nickel- und Kobaltcyanür sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht die Auflösung eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, doch nicht so viel, dass die Auflösung sauer wird.

Die Flüssigkeit wird darauf mit mehr Chlorwasserstoffsäure in einem Kolben gemischt, und damit so lange gekocht, bis bei einem erneuten Zusatz von Chlorwasserstoffsäure beim Kochen kein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure mehr wahrzunehmen ist. Das Kochen geschieht wegen der schädlichen Dämpfe unter dem Rauchfange.

Das Kaliumnickelcyanür ist nun zersetzt worden, und es hat sich Chlornickel gebildet; das Kaliumkobaltcyanür ist aber in Kaliumkobaltcyanid durch die Cyanwasserstoffsäure unter Wasserstoffgasentwicklung verwandelt worden. Dieses Salz aber wird in seiner Auflösung beim Kochen weder durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, noch durch Kalihydratlösung zersetzt.

Man setzt daher zu der Auflösung Kalihydratlösung im Ueberschuss und kocht damit. Es fällt dadurch das Nickeloxyd aus seiner chlorwasserstoffsauren Auflösung. Man wäscht es aus, und bestimmt es seinem Gewichte nach.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Kobalt als Kaliumkobaltcyanid. Man kann dasselbe auf keine andere Weise zersetzen, als dass man die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, sie zur Trockniss abdampft, und den trocknen Rückstand längere Zeit im Porcellantiegel schmelzt. Die geschmolzene Masse behandelt man mit heifsem Wasser, welches die alkalischen Salze auflöst und Kobaltoxyd zurücklässt.

Man muss aber bei dieser Methode das Nickeloxyd mit einem bedeutenden Ueberschuss von Kalihydrat fällen, und längere Zeit damit kochen. Der Niederschlag hat zwar gewöhnlich nicht die schöne grüne Farbe, welche dem durch Kalihydratlösung aus andern Auflösungen gefällten Nickeloxydhydrat eigenthümlich ist; allein durchs Glühen wird er dem geglühten Nickeloxyd gleich.

Die gröfste Vorsicht indessen muss man beim Abdampfen

der vom Nickeloxyd getrennten Flüssigkeit, welche man mit Salpetersäure übersättigt hat, anwenden; denn sie enthält sehr viele Salze, so dass es sehr schwer ist, keinen Verlust durch Spritzen oder Effloresciren zu erleiden. Das Abdampfen darf nur in Porcellanschalen geschehen, und beim Schmelzen der abgedampften Masse in Porcellantiegeln werden letztere angegriffen. Das mit Wasser ausgewaschene Kobaltoxyd enthält daher Porcellanmasse. Es muss deshalb in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Auflösung filtrirt, und aus derselben durch Kalihydratlösung das Kobaltoxyd gefällt werden.

Wenn indessen die gröfste Aufmerksamkeit bei der Analyse angewandt worden ist, so erhält man genauere Resultate, als nach irgend einer andern bisher bekannten Methode.

Eine neuere Trennungsart indessen, welche mit geringeren Schwierigkeiten verknüpft ist, giebt noch genauere Resultate, und hat dabei den Vortheil, dass sie gleich gut anwendbar ist, welches auch das relative Verhältniss des Kobalts und Nickels sein mag. Sie ist wesentlich der ähnlich, welche S. 146 bei der Trennung des Zinkoxyds vom Kobaltoxyde angegeben ist und beruht darauf, dass in einer Auflösung, wenn sie mit freier Chlorwasserstoffsäure versetzt ist, das Chlornickel durch Chlorgas nicht höher oxydirt wird, wohl aber das Chlorkobalt unter ähnlichen Umständen.

Nachdem man das Nickel und das Kobalt, oder ihre Oxyde, in so viel Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, dass die Auflösung freie Säure enthält, muss dieselbe mit vielem Wasser verdünnt werden. Hat man ein bis zwei Grammen der Metalle oder der Oxyde angewandt, so setzt man zur Auflösung ungefähr zwei Pfund Wasser. Das Kobalt hat nicht blofs in den Flüssen, sondern auch in Auflösungen eine weit tingirendere Kraft als das Nickel. Die mit Wasser verdünnte Auflösung ist daher rosenroth, selbst wenn eine sehr überwiegende Menge von Nickel angewandt worden ist. Durch die verdünnte Auflösung leitet man mehrere Stunden hindurch Chlorgas, so dass der leere Raum der Flasche mit diesem Gase angefüllt ist, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat. Es wird darauf ein Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde hinzugefügt, und unter öfterem Umrühren und Umschütteln lässt man das Ganze 12 bis 18 Stunden stehen. Dann filtrirt man und süfst mit kaltem Wasser aus; die filtrirte Flüssigkeit hat eine rein grüne Farbe, und enthält keine Spur von Kobalt. Nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure wird aus ihr das Nickeloxyd

durch Kalihydratlösung gefällt. — Das gefällte schwarze Kobaltsuperoxyd mit der überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryterde werden durchs Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und nach Fortschaffung der Baryterde wird das Kobaltoxyd gefällt.

Man erhält nach dieser Methode, die auch mit einigen Modificationen im Grofsen angewandt werden kann, um die Metalle zu reinigen, sehr genaue Resultate. Nur wenn man das gefällte Kobaltsuperoxyd zu früh filtrirt, ein oder einige Stunden nach der Fällung, erhält man mehr Nickel-; und weniger Kobaltoxyd, weil das Superoxyd des Kobalts sehr langsam durch kohlensaure Baryterde gefällt wird.

Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyd. — Will man beide Oxyde aus einer Auflösung dadurch scheiden, dass man eine Auflösung von Kalihydrat hinzusetzt, um das Zinkoxyd aufzulösen, so kann dadurch die Trennung nicht bewirkt werden, weil durch den gröfsten Ueberschuss des Kali's nicht alles Zinkoxyd aufgelöst wird. Das Zinkoxyd löst sich zwar zum Theil im Kali auf, aber ein sehr grofser Theil desselben fällt mit dem Nickeloxyde nieder. Dasselbe findet auch statt, wenn beide Oxyde in Ammoniak aufgelöst worden sind; auch in diesem Falle bleibt, nach dem Zusatz einer Auflösung von Kali, Zinkoxyd zwar aufgelöst, aber das gefällte Nickeloxyd ist sehr zinkoxydhaltig.

Die Trennung beider Oxyde kann indessen, wie Smith (Philosophical Magazine, 1836, No. 43. S. 80) gezeigt hat, dadurch geschehen, dass man sie in essigsaure Salze verwandelt und aus der Auflösung, zu der noch freie Essigsäure hinzugefügt wird, das Zinkoxyd als Schwefelzink fällt. Man verfährt dabei auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung des Zinkoxyds vom Manganoxydul (S. 136) und vom Kobaltoxyd (S. 145). Wesentlich aber ist, dass in der Auflösung keine starke Säure, nur Essigsäure allein, enthalten sei.

Befindet sich in der zu untersuchenden Verbindung Nickel und Zink im metallischen Zustande, wie dies z. B. bei mehreren Metalllegirungen der Fall ist, die in neueren Zeiten als Surrogate des Silbers gebraucht werden, so löst man sie in Salpetersäure oder in Königswasser auf, und fällt aus dieser Auflösung, unter gehöriger Vorsicht, durch kohlensaures Kali die Oxyde, welche man in überschüssiger Essigsäure auflöst und durch Schwefelwasserstoffgas trennt.

Sind noch andere Metalle in der Verbindung enthalten, so werden diese auf andere Weise getrennt. Ist z. B. Kupfer noch

zugegen, so scheidet man dieses davon nach einer Methode, die erst später beim Kupfer wird angegeben werden. — Man muss hierbei immer darauf Rücksicht nehmen, dass durch kohlensaures Alkali das Nickeloxyd nur dann vollständig gefällt wird, wenn man so verfährt, wie es bei der Fällung des Kobaltoxyds durch kohlensaure Alkalien gezeigt worden ist (S. 142).

Man kann auch bei der Trennung des Nickels vom Zink die Methoden anwenden, welche oben bei der Scheidung des Kobalts vom Zink angegeben sind, die, bei welcher das Zink verflüchtigt wird (S. 146), und die von Ullgren vorgeschlagene (S. 147).

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxyd. — Das Eisenoxyd trennt man vom Nickeloxyd auf eine ähnliche Weise, wie es vom Kobaltoxyd getrennt wird. Man setzt gewöhnlich zur Auflösung beider, wenn sie eine hinreichende Menge von Chlorammonium oder anderen ammoniakalischen Salzen enthält, Ammoniak, und fällt dadurch das Eisenoxyd, das schnell abfiltrirt und ausgesüfst wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Nickeloxyd durch Kaliauflösung. Diese Methode giebt von allen indessen die schlechtesten Resultate, weil mit dem Eisenoxyd immer etwas Nickeloxyd fällt.

Ein besseres Resultat wird erhalten, wenn man durch bernsteinsaures Alkali das Eisenoxyd vom Nickeloxyd auf ähnliche Weise trennt, wie vom Manganoxydul und Kobaltoxyd (S. 105 und S. 148).

Die beste Methode indessen, das Eisenoxyd vom Nickeloxyd zu trennen, ist die von Fuchs empfohlene, vermittelst kohlensaurer Kalkerde, oder besser vermittelst kohlensaurer Baryterde, weil letztere von nicht gefälltem Nickeloxyd leichter zu trennen ist, als die Kalkerde. Man befolgt dabei die Vorsichtsmaafsregeln, die S. 109 bei der Trennung des Manganoxyduls vom Eisenoxyd angegeben sind.

Auch durch Oxalsäure kann man Nickeloxyd vom Eisenoxyd trennen, wie man Kobaltoxyd von letzterem scheidet (S. 148); eben so ist diese Trennung auch dadurch zu bewirken, dass man beide durch Schwefelammonium in Schwefelmetalle verwandelt, und diese mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt.

Trennung des Nickeloxyds vom Eisenoxydul. — Hat man Eisenoxydul von Nickeloxyd zu trennen, so wird vor der Trennung das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt.

Trennung des Nickeloxyds vom Manganoxydul.

— Die Trennung des Manganoxyduls vom Nickeloxyd ist schwierig, sie kann aber nach mehreren Methoden, deren man sich bei der Trennung des Manganoxyduls von dem Kobaltoxyde bedient, ausgeführt werden. Man kann zunächst dazu die anwenden, welche S. 149 beschrieben ist. Aber auch die S. 152 angegebene Methode, beide Oxyde durch Schwefelammonium in Schwefelmetalle zu verwandeln, und diese durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu scheiden, kann angewandt werden, obgleich das Nickeloxyd sich nicht so vollkommen durch Schwefelammonium fällen lässt, wie das Kobaltoxyd. Die Resultate, welche man erhält, sind, wohl eben wegen dieser Eigenschaft des Schwefelnickels, nicht vollkommen so genau, wie die der Scheidung des Kobaltoxyds vom Manganoxydul.

Auch die S. 164 beschriebene Scheidung des Kobaltoxyds vom Nickeloxyd vermittelst Chlorgas, ist bei der Scheidung des Nickeloxyds vom Manganoxydul anwendbar.

Trennung des Nickeloxyds von der Thonerde. — Die Thonerde kann man vom Nickeloxyd nicht durch Behandlung mit Kalihydratauflösung trennen, selbst wenn man letztere im grofsen Uebermaafs und kochend anwendet. Aber durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, kann eine vollkommene Trennung bewirkt werden. Es bleibt dann das Nickeloxyd in einem sehr dichten Zustande zurück. Es wiegt etwas mehr, als die angewandte Menge, enthält aber keine Thonerde und daher Kali.

Eine bessere Trennung ist wohl die vermittelst kohlensaurer Baryterde; auch vermittelst Schwefelammoniums und Weinsteinsäure, so wie auch durch Cyankalium kann das Nickeloxyd auf ähnliche Weise von der Thonerde getrennt werden, wie das Kobaltoxyd (S. 154).

Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde. — Da das Nickeloxyd sehr schwer vollständig durch Schwefelammonium als Schwefelnickel gefällt werden kann, so hat die Trennung des Nickeloxyds von der Talkerde manche Schwierigkeiten. Am besten gelingt sie noch auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider, wenn sie nicht schon sauer ist, so viel Chlorammonium, dass hinzugefügtes Ammoniak keine Fällung hervorbringt; darauf schlägt man durch Schwefelammonium das Nickeloxyd als Schwefelnickel nieder, vermeidet aber so viel als möglich einen grofsen Ueberschuss von Schwefelammonium und von Ammoniak. Darauf lässt man die Flüssigkeit an einem

gelinde erwärmten Orte, der atmosphärischen Luft ausgesetzt, so lange stehen, bis das Schwefelnickel sich vollständig abgesondert hat; hierauf filtrirt man es und süfst es mit Wasser aus, zu welchem noch eine sehr geringe Menge von Schwefelammonium gesetzt worden ist. Das erhaltene Schwefelnickel wird so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Säure sauer gemacht und erwärmt; darauf filtrirt man sie wieder, und scheidet aus ihr die Talkerde.

Es ist hierbei das zu berücksichtigen, was S. 154 von der Trennung des Kobaltoxyds und der Talkerde gesagt worden ist. Sollte im erhaltenen Nickeloxyde noch Talkerde enthalten sein, so kann diese auf dieselbe Weise, wie es beim Kobaltoxyde gezeigt ist, erkannt und annähernd geschieden werden.

Kann man Talkerde und Nickeloxyd als neutrale essigsaure Salze erhalten, so können sie aus der verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, durch welches, wenn keine freie Essigsäure vorhanden ist, das Nickeloxyd ziemlich vollständig als Schwefelnickel gefällt werden kann, während die Talkerde aufgelöst bleibt.

Es gelingt nicht vollkommen, sondern nur annähernd, die Talkerde von dem Nickeloxyd aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit durch Zusatz einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zu trennen, wodurch die Talkerde niedergeschlagen wird; die so gefällte phosphorsaure Ammoniak-Talkerde enthält noch Nickeloxyd, das durch keinen Ueberschuss von Ammoniak davon getrennt werden kann, und durch welches das Talkerdesalz grünlich gefärbt wird.

Man kann sich zur Trennung des Nickeloxyds von der Magnesia ebenfalls der Methode bedienen, die Ullgren auch zur Scheidung dieser Base vom Kobaltoxyd vorgeschlagen hat (S. 155), so wie auch der vermittelst Cyankalium.

Trennung des Nickeloxyds von der Kalkerde. — Man kann sich zur Scheidung dieser Basen der Methoden bedienen, welche oben S. 156 bei der Trennung der Kalkerde von dem Kobaltoxyd angegeben sind, nur muss man die Fällung des Nickels durch Schwefelammonium vermeiden.

Trennung des Nickeloxyds von der Strontianerde und Baryterde. — Man wendet zur Trennung dieselben Methoden an, wie zur Trennung dieser Erden vom Kobaltoxyd (S. 157).

Trennung des Nickeloxyds von den Alkalien. —

Von den feuerbeständigen Alkalien trennt man das Nickeloxyd auf ähnliche Weise, wie von der Talkerde. — Oft kann man das Nickeloxyd von den Alkalien dadurch trennen, dass man in trocknen Verbindungen durch einen Strom von Wasserstoffgas das Nickeloxyd zu metallischem Nickel reducirt, von welchem man durch Wasser die Alkalien oder die alkalischen Salze trennen kann. Dies geht besonders an, wenn die Basen als Chlormetalle vorhanden sind.

---

## XXIII. Cadmium.

Bestimmung des Cadmiums und des Cadmiumoxyds. — Man fällt das Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen am besten durch kohlensaures Kali, wodurch man einen weifsen Niederschlag erhält, der nach dem Trocknen geglüht wird; während des Glühens entweicht Kohlensäure und Wasser, und das Oxyd bleibt als ein braunes Pulver zurück. Da dieses durch Kohle reducirt, und dann leicht verflüchtigt werden kann, so muss das Filtrum so viel als möglich vom Oxyd gereinigt und für sich zu Asche verbrannt werden.

Kohlensaures Ammoniak schlägt das Cadmiumoxyd ziemlich, doch nicht ganz so vollständig nieder, wie kohlensaures Kali.

Trennung des Cadmiumoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans von den Erden und den Alkalien. — Um Cadmiumoxyd von den bisher abgehandelten Oxyden zu trennen, braucht man nur die Auflösung durch eine Säure, z. B. durch Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, sie darauf mit vielem Wasser zu verdünnen, und durch die verdünnte Auflösung einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange streichen zu lassen, bis die Flüssigkeit vollkommen damit gesättigt ist, und noch stark danach riecht, wenn auch kein Schwefelwasserstoffgas mehr hindurch strömt. Es wird auf diese Weise Schwefelcadmium gefällt, das in einer verdünnten sauren Auflösung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff unauflöslich ist, während die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans aus

sauren Auflösungen, auch wenn diese verdünnt sind, durch Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen werden.

Will man auf diese Weise Zinkoxyd vom Cadmiumoxyd trennen, so muss man zu der Auflösung mehr Säure hinzusetzen, als erforderlich ist, wenn die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans davon getrennt werden sollen; letztere beide erfordern die geringste Mengen der freien Säuren, um aufgelöst zu bleiben.

Auch die Auflösungen der Erden und der Alkalien werden durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, und daher leicht dadurch vom Cadmiumoxyd getrennt.

Man muss das gebildete gelbe Schwefelcadmium auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen; darauf kann man es sorgsam, bei einer höchst gelinden Wärme, so lange trocknen, bis es nach mehreren Wägungen nichts am Gewichte verliert; nach dem Trocknen sieht es oranienröth aus. Aus dem Gewichte desselben berechnet man die Menge des Oxydes oder des Metalles, je nachdem in der untersuchten Substanz Oxyd oder Metall enthalten war.

Man muss indessen, wenn die Behandlung auf diese Weise geschieht, überzeugt sein, dass mit dem Schwefelcadmium kein überschüssiger Schwefel gefällt worden ist, der das Gewicht des Schwefelcadmiums vermehren würde. Die Verunreinigung durch Schwefel kann geschehen, wenn nach der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die Auflösung sehr lange in Berührung mit atmosphärischer Luft steht; es setzt nämlich dann der im Wasser aufgelöste Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Die Beimengung von Schwefel entsteht aber auch, wenn Eisenoxyd in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das Schwefelcadmium gefällt werden soll, enthalten ist; das Eisenoxyd wird nämlich durch Schwefelwasserstoffgas zu Oxydul reducirt und bleibt aufgelöst, aber es sondert sich dabei Schwefel ab, der mit dem Schwefelcadmium niederfällt.

Rathsamer ist es daher immer, das gefällte Schwefelcadmium aufzulösen, und aus der Auflösung das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Kali zu fällen. Man nimmt das Filtrum mit dem Schwefelcadmium noch feucht vom Trichter, übergiefst es in einem Glase mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und lässt es damit bei einer gelinden Wärme so lange digeriren, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoffgas mehr wahrzunehmen ist; darauf filtrirt man die Auflösung und fällt das Cadmiumoxyd.

Hat man das Cadmiumoxyd nun auf diese Weise von den anderen Substanzen geschieden, so fällt man diese aus der Auflösung, die vom Schwefelcadmium abfiltrirt worden ist; vorher muss die Flüssigkeit aber sehr mäfsig so lange erwärmt werden, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. War Eisenoxyd vorhanden, so ist dieses, wie schon oben angeführt worden ist, in Oxydul verwandelt; man muss es daher durch Salpetersäure, durch Chlorgas oder durch chlorsaures Kali wieder in Oxyd umändern.

Man kann auch das Cadmiumoxyd aus der neutralen oder ammoniakalischen Auflösung vollständig durch Schwefelammonium fällen; dann ist es aber nothwendig, den gebildeten Niederschlag mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, und das Cadmiumoxyd aus der Auflösung durch kohlensaures Kali niederzuschlagen.

Da das Cadmiumoxyd aus seinen Auflösungen in der Kälte vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt werden kann, so könnte es durch diese auch von den Oxyden des Zinks, des Nickels, des Kobalts, vom Manganoxydul und anderen Oxyden getrennt werden.

---

# XXIV. Blei.

Bestimmung des Bleies und des Bleioxyds. — Das Bleioxyd wird am besten aus seinen Auflösungen durch oxalsaures Ammoniak gefällt, wobei, wie bei der Fällung der Kalkerde, die Auflösung entweder neutral, oder auch sehr schwach ammoniakalisch sein muss. Das oxalsaure Bleioxyd glüht man nach dem Aussüfsen und Trocknen in einem kleinen, offnen, tarirten Porcellantiegel; es wird dadurch in Bleioxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Bleies berechnet, wenn dies in der Verbindung als Metall enthalten gewesen ist.

Verbrennt man, wie man bei anderen Niederschlägen zu thun pflegt, das Filtrum, worauf das oxalsaure Bleioxyd filtrirt worden ist, so kann durch die Kohle des Papiers etwas Bleioxyd

reducirt werden. Man muss daher das oxalsaure Bleioxyd so viel als möglich vom Filtrum abnehmen, und dieses besonders zu Asche verbrennen; vor dem Wägen wird dann diese Asche dem geglühten Niederschlage noch zugefügt. Das Verbrennen des Filtrums geschieht am besten in dem Porcellantiegel, ehe das oxalsaure Bleioxyd darin geglüht wird.

Dieselbe Vorsicht ist auch zu beobachten, wenn andere Bleiniederschläge, das schwefelsaure Bleioxyd ausgenommen, geglüht werden, was immer, am besten in kleinen, sehr dünnen Porcellantiegeln über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschieht.

Man kann auch das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak fällen, wobei die Flüssigkeit aber erwärmt werden muss. Enthält das zur Fällung bestimmte kohlensaure Ammoniak viel zweifach-kohlensaures Ammoniak, so ist es gut, etwas reines Ammoniak hinzuzufügen, weil sonst das Bleioxyd nicht vollständig gefällt wird, indem Spuren davon, die indessen nur aufserordentlich gering sind, aufgelöst bleiben. Das erhaltene kohlensaure Bleioxyd wird, wie das oxalsaure Bleioxyd, in einem Porcellantiegel geglüht, wodurch es seine Kohlensäure verliert und sich in Oxyd verwandelt, dessen Gewicht man bestimmt.

Will man das Bleioxyd als schwefelsaures Salz bestimmen, so ist es nöthig, die Auflösung, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden ist, bis zur Trockniss abzudampfen, und den Rückstand so lange in einem Platintiegel zu erhitzen, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist, das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wird gewogen. Das Glühen kann in einem Platintiegel geschehen, wenn in dem schwefelsauren Bleioxyd keine organischen Substanzen enthalten waren.

Das Blei in metallischem Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Bleioxyd enthalten, dessen Menge man nach den beschriebenen Methoden bestimmt, und daraus die des Bleies berechnet. — Enthält eine salpetersaure Bleioxydauflösung keine Schwefelsäure, Alkalien oder andere Bestandtheile, die vom Bleioxyd durch Erhitzung nicht zu vertreiben sind, so braucht man nur die Auflösung bis zur Trockniss abzudampfen, und die trockne Masse in einem kleinen Porcellantiegel zu glühen, wodurch sie in Bleioxyd verwandelt wird.

Bestimmung der Bleisuperoxyde. — Sie können durchs Glühen in Bleioxyd verwandelt werden. Sind sie in Sub-

stanzen enthalten, die nicht geglüht werden dürfen so kann man sie durch längere Erwärmung mit Chlorwasserstoffsäure unter Chlorgasentwicklung in Chlorblei umändern. Das letztere kann durch vieles Wasser aufgelöst werden.

Trennung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd. — Bleioxyd und Cadmiumoxyd trennt man am besten dadurch, dass man die Auflösung beider mit Schwefelsäure versetzt, dann bis zur Trockniss abdampft, und den Rückstand so lange mäfsig erhitzt, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Die trockne Masse wird darauf mit Wasser behandelt, wodurch das schwefelsaure Cadmiumoxyd aufgelöst wird, während das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man süfst dies mit nur wenigem Wasser aus, weil es darin nicht ganz unauflöslich ist, alsdann trocknet und glüht man es; vor dem Glühen wird das Filtrum auf dem Deckel des Platintiegels verbrannt. Aus der Auflösung des schwefelsauren Cadmiumoxyds wird dann durch kohlensaures Kali das Cadmiumoxyd gefällt. — Diese Methode kann indessen kein aufserordentlich genaues Resultat geben, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht vollkommen unauflöslich im Wasser ist.

Da das Bleioxyd in der Kälte aus seinen Auflösungen durch kohlensaure Baryterde nicht gefällt wird, wohl aber das Cadmiumoxyd, so kann die Trennung beider Oxyde durch diese Erde bewerkstelligt werden.

Nach Fresenius und Haidlen bewirkt man die Trennung beider Oxyde, indem man die Auflösung mit Cyankalium im Ueberschuss versetzt und erhitzt. Alles Blei wird abgeschieden, alles Cadmium bleibt als Cyankalium-Cyancadmium gelöst. Aus dieser Auflösung kann man das Cadmium entweder mit Schwefelwasserstoffgas fällen, oder man kocht mit Chlorwasserstoffsäure und fällt mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali. Da der Bleiniederschlag stets kalihaltig ist, so löst man ihn in Salpetersäure, und fällt das Bleioxyd mit oxalsaurem oder kohlensaurem Ammoniak.

Trennung des Bleioxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, von den Erden und den Alkalien. — Da das Bleioxyd aus der sauer gemachten verdünnten Auflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist dies die beste Methode, um es von den früher abgehandelten Substanzen zu trennen, da diese alle, das Cadmiumoxyd ausgenommen,

durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung nicht niedergeschlagen werden. Am zweckmäfsigsten ist es dann, die Auflösung der Oxyde, wenn sie neutral ist, durch Salpetersäure, nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sauer zu machen, weil durch diese ein Niederschlag in nicht sehr mit Wasser verdünnten Bleioxydauflösungen entstehen könnte. Man verdünnt die saure Auflösung mit Wasser, und leitet einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis sie vollständig damit gesättigt ist.

Im Anfange, wenn erst wenige Blasen des Gases durch die Flüssigkeit geleitet sind, kann der gebildete Niederschlag rothbraun erscheinen, wenn in der Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder auch Eisenoxyd enthalten ist; er wird aber schwarz, sobald noch mehr Schwefelwasserstoffgas hinzutritt, und die Menge des in der Auflösung enthaltenen Bleioxyds gegen die des Eisenoxyds nicht zu gering ist.

Man kann das gefällte Schwefelblei auf einem gewogenen Filtrum filtriren und mit reinem Wasser aussüfsen, alsdann sorgfältig bei sehr gelinder Wärme so lange trocknen, bis es bei mehreren Wägungen nicht mehr an Gewicht verliert, und darauf aus dem Gewichte desselben die Menge des Bleioxyds berechnen. Man erfährt auf diese Weise den Bleigehalt mit grofser Genauigkeit, da sich das Schwefelblei an der Luft während des Filtrirens nicht oxydirt. Wenn indessen mit dem Schwefelblei zugleich Schwefel niedergefallen ist, was z. B. immer der Fall ist, wenn in der Auflösung sich noch Eisenoxyd befindet, so ist es gut, das erhaltene Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln.

Zu dem Ende wird der Niederschlag ziemlich gut getrocknet, und mit dem Filtrum, das so klein als möglich sein muss, in ein Glas oder in eine grofse Platinschale gelegt; darauf übergiefst man ihn mit sehr grofser Vorsicht nach und nach mit concentrirter rauchender Salpetersäure, die in sehr kleinen Quantitäten zugesetzt wird, um die zu heftige Einwirkung zu vermeiden, wodurch ein Umherschleudern der Masse entstehen könnte. Zugleich muss auch das Glas oder die Platinschale mit einer Glasplatte sorgfältig bedeckt werden. Das Schwefelblei wird auf diese Weise vollständig in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt. Wenn man keine rauchende Salpetersäure anwendet, so sondert sich Schwefel ab, der sich selbst nach langer Digestion schwer vollständig oxydiren würde. Nach der Einwirkung der

Salpetersäure auf das Schwefelblei kann man einen oder einige Tropfen Schwefelsäure zur oxydirten Masse hinzusetzen; dann wird das erzeugte schwefelsaure Bleioxyd so lange mäfsig erhitzt, bis sich keine sauren Dämpfe mehr zeigen. Darauf glüht man es, wodurch die organische Materie, die vom Filtrum herrührt, zerstört wird und beim Zutritt der Luft verbrennt, ohne dabei schwefelsaures Bleioxyd zu reduciren. Nach dem Glühen wird es gewogen.

Das Schwefelblei kann auch mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Man setzt darauf Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze bis zur Trockniss ab; das Filtrum wird dabei vollständig oxydirt. Die trockne Masse übergiefst man in einem Porcellantiegel vorsichtig mit Schwefelsäure, und erhitzt sie so lange, bis die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist; darauf wird das gebildete schwefelsaure Bleioxyd gewogen. Dagegen ist nicht anzurathen, das Chlorblei, das man aus dem Schwefelblei erhält, als solches zu bestimmen.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt man zuerst so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist, und scheidet dann aus ihr die übrigen Substanzen. War mit dem Bleioxyd vorher Eisenoxyd verbunden, so ist dies durch das Schwefelwasserstoffgas in Oxydul verwandelt worden; die Flüssigkeit muss daher mit Salpetersäure, mit Chlorgas oder mit chlorsaurem Kali behandelt werden.

Diese Methode, das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden zu trennen, die aus ihren sauren Auflösungen nicht dadurch gefällt werden, ist anderen Trennungsmethoden vorzuziehen, wie z. B. der, das Bleioxyd durch Schwefelsäure zu fällen, wenn die andere mit derselben verbundene Base ein auflösliches Salz mit der Schwefelsäure bildet.

Man kann Bleioxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelammonium als Schwefelblei vollständig fällen, besonders wenn man es von Alkalien oder einigen Erden trennen will. Das erhaltene Schwefelblei muss indessen in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt werden. — Enthält das Schwefelammonium einen Ueberschuss von Schwefel, so ist die dadurch erhaltene Fällung des Schwefelbleies rothbraun, wird indessen nach einiger Zeit schwarz.

Aufser durch Schwefelwasserstoffgas kann das Bleioxyd von den meisten der genannten Oxyde auch auf die Weise getrennt

werden, dass man dieselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und durch starken Alkohol das Chlorblei von den anderen Chlormetallen trennt, welche fast alle in Alkohol auflöslich sind. Von der Auflösung derselben wird der Alkohol abgedunstet; sie werden darauf in Wasser aufgelöst, und aus der Auflösung als Oxyde gefällt. In vielen Fällen kann dies durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nicht geschehen, weil durch die Einwirkung des Alkohols auf die Chlormetalle sich organische Verbindungen gebildet haben, welche die Fällung der Oxyde dieser Metalle durch Alkalien zum Theil verhindern. Durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium hingegen werden sie als Schwefelmetalle vollständig abgeschieden.

Von mehreren schwachen Basen, wie z. B. vom Eisenoxyd, der Thonerde u. s. w., welche aus ihren Auflösungen in der Kälte durch kohlensaure Baryterde vollständig gefällt werden können, kann das Bleioxyd durch diese Erde getrennt werden.

Wollte man das Bleioxyd von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Eisens und anderer Metalle, welche durch Auflösungen von Kalihydrat, selbst beim Erhitzen nicht aufgelöst werden, durch dieses Reagens bewirken, so würde man unrichtige Resultate erhalten, indem selbst durch wiederholtes Kochen mit concentrirter Kalihydratauflösung jenen Oxyden nicht alles Bleioxyd entrissen werden kann. Vorzüglich bei der Behandlung einer Mengung von Bleioxyd und Eisenoxyd bleiben bedeutende Mengen von ersterem Oxyde bei letzterem zurück, wenn auch das Gemenge zu wiederholten Malen mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht wird.

---

# XXV. Wismuth.

Bestimmung des Wismuths und des Wismuthoxyds. — Das beste Fällungsmittel des Wismuthoxyds aus seiner Auflösung ist kohlensaures Ammoniak, welches, im Uebermaafs zur Auflösung gesetzt, das Wismuthoxyd vollständig niederschlägt; es ist hierbei ganz gleich, ob das Wismuth in einer klaren, verdünnten, sauren Auflösung, oder in einer solchen, die

durch Verdünnung mit Wasser milchicht geworden, enthalten ist. Im Anfange löst das kohlensaure Ammoniak sehr viel Wismuthoxyd auf; wenn aber das Ganze einige Stunden an einem warmen Orte gestanden hat, so hat sich alles Wismuthoxyd abgesondert, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur unwägbare Spuren davon aufgelöst.

Der Niederschlag lässt sich gut aussüfsen; er wird nach dem Trocknen im Porcellantiegel geglüht, wodurch er seine weifse Farbe verliert und gelb wird; wenn die Hitze der Spirituslampe nicht zu stark ist, so schmilzt er nicht. Das Filtrum reinigt man so viel als möglich vom Niederschlage, und verbrennt es für sich allein zu Asche.

Auflösungen von kohlensaurem Kali und von Kalihydrat schlagen das Wismuthoxyd eben so vollständig wie das kohlensaure Ammoniak nieder; der Niederschlag enthält indessen immer Spuren von Kali, wenn er auch noch so gut ausgesüfst ist. Kohlensaures Natron fällt aber das Wismuthoxyd nicht so vollständig wie kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Kali.

Wenn das durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagene Wismuthoxyd quantitativ bestimmt werden soll, so muss durchaus die Auflösung ganz frei von Chlorwasserstoffsäure gewesen sein. War dies nicht der Fall, so wird das Oxyd zwar auch vollständig gefällt, aber der Niederschlag enthält dann Chlorwismuth, das durch keinen Ueberschuss des Fällungsmittels, selbst wenn man kohlensaures Kali angewandt hat, vollständig zersetzt werden kann. Wenn ein solcher Niederschlag nach dem Trocknen geglüht wird, so sublimirt sich Chlorwismuth, und es bleibt Wismuthoxyd zurück, das aber noch Chlorwismuth enthält. Bei quantitativen Analysen darf man daher Wismuth, Wismuthlegirungen oder Wismuthoxyd nur in Salpetersäure und nicht in Königswasser auflösen.

Will man Wismuthoxyd quantitativ bestimmen, wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, so muss man es als Schwefelwismuth niederschlagen. Man braucht dann nur zu der Auflösung Ammoniak und Schwefelammonium zu setzen, so fällt Schwefelwismuth nieder, welches man nach dem Aussüfsen noch feucht mit dem Filtrum vom Trichter nimmt und mit Salpetersäure übergiefst. Das Schwefelwismuth wird hiervon schon in der Kälte angegriffen; man digerirt es indessen bei einer mäfsigen Wärme so lange, bis der ausgeschiedene Schwefel von ganz gelber Farbe ist, setzt aber die Digestion nicht zu lange fort. Darauf filtrirt man die Auflösung, süfst den Schwefel mit Wasser,

das mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, aus, und schlägt das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak nieder.

Das Wismuth im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst. In der Auflösung ist Wismuthoxyd enthalten, dessen Menge man bestimmt, und daraus die des Metalls berechnet. Sind in einer salpetersauren Wismuthoxydauflösung keine nicht flüchtigen Bestandtheile enthalten, so kann dieselbe abgedampft und der trockne Rückstand in einem kleinen Porcellantiegel geglüht werden, wobei reines Wismuthoxyd zurückbleibt.

Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd. — Obgleich das Bleioxyd und die Verbindungen desselben mit Säuren in einer Auflösung von Kalihydrat vollständig auflöslich, und das Wismuth darin unauflöslich ist, so ist es doch unmöglich, beide Oxyde durch Kaliauflösung zu trennen, selbst wenn man sie längere Zeit damit kocht; denn das Wismuthoxyd, welches ungelöst bleibt, enthält eine bedeutende Menge von Bleioxyd, das durch erneutes Kochen mit Kalilösung nicht aufgelöst werden kann.

Da das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak vollkommen niedergeschlagen wird, wenn man die Auflösung mit einem Uebermaafse desselben versetzt und einige Zeit damit stehen lässt, so kann eine Methode, die L. Laugier vorgeschlagen hat (Annales de Chimie, T. XXXVI. p. 332), um Wismuthoxyd vom Bleioxyd auf die Weise zu trennen, dass man das Wismuthoxyd in einem Uebermaafse von kohlensaurem Ammoniak auflöst und vom ungelöst zurückbleibenden kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt, keine genügenden Resultate geben.

Die Trennung des Wismuthoxyds vom Bleioxyd geschieht besser auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung beider Oxyde Schwefelsäure im Ueberschuss und dampft die Flüssigkeit so lange ab, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen. Hierauf fügt man Wasser hinzu, wodurch das schwefelsaure Wismuthoxyd vollkommen klar aufgelöst wird, wenn noch überschüssige Schwefelsäure in gehöriger Menge vorhanden war. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt ungelöst zurück; es wird abfiltrirt und mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas Schwefelsäure gesetzt worden ist; darauf trocknet und glüht man es. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak niedergeschlagen. — War in der etwas verdünnten Auflösung beider Oxyde aber zu wenig überschüssige

Schwefelsäure enthalten, so muss man zu derselben neue Schwefelsäure hinzusetzen, und das gefällte schwefelsaure Bleioxyd bald filtriren, weil sich sonst auch schwefelsaures Wismuthoxyd in kleinen Krystallen absetzt.

Diese Methode, Wismuthoxyd von Bleioxyd zu trennen, giebt aber auch kein aufserordentlich genaues Resultat, weil das schwefelsaure Bleioxyd nicht ganz unauflöslich in Wasser und in sauren Auflösungen ist, doch löst Schwefelsäure weit weniger davon auf, als andere Säuren.

Eine andere Methode, beide Metalle oder deren Oxyde von einander zu trennen, ist folgende: Man löst die Metalle oder deren Oxyde in Salpetersäure auf, die mit möglichst wenigem Wasser verdünnt ist. Das Wasser ganz wegzulassen, geht nicht an, weil die Metalle und die Oxyde nicht vollständig durch die concentrirte Säure aufgelöst werden. Zu der salpetersauren Auflösung setzt man Chlorwasserstoffsäure, so dass durch sie die Oxyde vollständig in Chlormetalle verwandelt werden, und noch ein Ueberschuss der Säure vorhanden ist. Dann setzt man eine grofse Menge starken Alkohols hinzu, zu welchem man etwas Aether hinzufügen kann, wodurch Chlorblei ungelöst bleibt und Chlorwismuth aufgelöst wird, welches sich nicht durch Alkohol wie durch Wasser zersetzt. Man lässt das Chlorblei sich vollständig setzen, filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum und süfst es mit ätherhaltigem Alkohol aus. — Zu der alkoholischen Auflösung des Chlorwismuths setzt man Wasser, verdampft bei gelinder Hitze den Alkohol und fällt vermittelst Schwefelwasserstoffgases das Chlorwismuth als Schwefelwismuth.

Diese Trennung gelingt um so besser, je stärker der angewandte Alkohol ist, und wenn er einen kleinen Zusatz von Aether und etwas freie Chlorwasserstoffsäure enthält, wodurch das Chlorblei besser ungelöst bleibt.

Bleioxyd und Wismuthoxyd als salpetersaure Salze vermittelst Alkohol zu trennen, geht nicht an, weil das salpetersaure Bleioxyd selbst im stärksten Alkohol nicht vollständig unauflöslich ist.

Eine dritte Methode, die Oxyde beider Metalle zu trennen, ist die, in der Kälte das Wismuthoxyd aus der Auflösung vermittelst kohlensaurer Baryterde zu fällen, durch welche das aufgelöste Bleioxyd nicht niedergeschlagen wird. Auch wenn die Auflösung Chlorwasserstoffsäure enthält, wird durch kohlensaure

Baryterde das Wismuth vollständig gefällt; dessen ungeachtet giebt diese Methode nicht sehr genaue Resultate.

Ullgren (Berzelius Jahresbericht, 21. Jahrgang, S. 148) schlägt folgende Scheidung beider Oxyde vor. Man fällt sie beide aus der Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak, löst die Fällung in Essigsäure auf, und stellt in die Auflösung ein Stück gewogenes, reines, ausgewalztes und an der Oberfläche völlig metallisches Blei, so dass dieses gegen den Zutritt der Luft vollständig von der Flüssigkeit bedeckt wird. Das Gefäfs wird verschlossen und bleibt einige Stunden stehen. Das Blei scheidet das Wismuth metallisch aus, welches niederfällt. Sobald alle Ausscheidung aufgehört hat, wird das auf dem Bleistreifen sitzende Wismuth abgespült und der Bleistreifen getrocknet und gewogen. Das Wismuth wird auf ein Filtrum genommen, mit gekochtem und wieder erkaltetem destillirten Wasser gewaschen, in Salpetersäure aufgelöst und aus der Auflösung das Oxyd entweder durch kohlensaures Ammoniak gefällt, oder durch Abdampfung und Glühen der trocknen Masse gewonnen. Die Bleioxydlösung wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, geglüht und gewogen. Der Gewichtsverlust des angewandten metallischen Blei's weist nach, wie viel Bleioxyd von diesem hinzugekommen ist.

Ist Blei vom Wismuth in metallischem Zustande zu trennen, so ist die beste Methode der Trennung die, über die erhitzte Legirung Chlorgas zu leiten, wodurch Chlorwismuth abdestillirt werden kann, während Chlorblei zurückbleibt. Wendet man dabei eine zu starke Hitze an, so kann etwas Chlorblei verflüchtigt werden; ist indessen die angewandte Hitze zu schwach, so wird oft nicht alles Chlorwismuth verflüchtigt. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, welches so viel Chlorwasserstoffsäure enthält, dass alles Chlorwismuth aufgelöst bleibt; aus dieser Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelwismuth.

Trennung des Wismuthoxyds vom Cadmiumoxyd. — Man könnte sich zur Scheidung dieser beiden Oxyde des Ammoniaks bedienen, welches das Cadmiumoxyd leicht auflöst, das Wismuthoxyd hingegen nicht. Nach Fresenius und Haidlen trennt man beide Oxyde vermittelst Cyankaliums auf dieselbe Weise, wie man Bleioxyd vom Cadmiumoxyd durch Cyankalium trennt (S. 173). Der Wismuthniederschlag enthält ebenfalls immer Kali; er muss daher in Salpetersäure gelöst und das Wismuth aus der Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt werden.

Trennung des Wismuthoxyds von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, von den Erden und den Alkalien. — Wismuthoxyd wird durch Schwefelwasserstoffgas von allen anderen Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch dasselbe nicht gefällt werden, getrennt. Die saure Auflösung des Wismuths muss indessen verdünnt werden, wenn durch Schwefelwasserstoffgas daraus Schwefelwismuth niedergeschlagen werden soll. Da aber durch Verdünnung mit Wasser die Wismuthauflösungen milchicht werden, so kann man vorher Essigsäure zu der Auflösung setzen, wodurch die Trübung der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser vermieden wird. Durch die Auflösung wird alsdann Schwefelwasserstoffgas geleitet. Eine nicht zu starke, durch Wasser erfolgte Trübung in der Wismuthoxydauflösung verhindert übrigens nicht, dass sich alles Wismuthoxyd in Schwefelwismuth verwandelt. Das gefällte Schwefelwismuth zersetzt man durch Salpetersäure auf die Weise, wie es oben angegeben ist, und fällt dann aus der salpetersauren Auflösung das Oxyd durch kohlensaures Ammoniak.

Auf diese Weise trennt man vom Wismuthoxyd die Oxyde des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, so wie die Erden und Alkalien. Aus der vom Schwefelwismuth abfiltrirten Flüssigkeit werden die Substanzen, die mit dem Wismuthoxyd verbunden waren, geschieden. Wenn diese indessen durch kohlensaures Ammoniak nicht fällbar sind, wie z. B. die feuerbeständigen Alkalien, so braucht man zur Trennung nicht Schwefelwasserstoffgas anzuwenden, sondern sie können schon durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak vom Wismuthoxyde getrennt werden.

Von mehreren der genannten Metalloxyde, welche aus ihren Auflösungen in der Kälte nicht durch kohlensaure Baryterde gefällt werden, kann die Trennung des Wismuthoxyds durch diese Erde bewirkt werden.

---

## XXVI. Uran.

Bestimmung des Uranoxyds. — Das Uranoxyd wird aus seinen Auflösungen durch Ammoniak vollständig niederge-

schlagen. Der Niederschlag ist gelb und enthält aufser Uranoxyd noch Ammoniak und Wasser. Er darf aber nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, weil er mit demselben nach und nach durchs Filtrum geht und eine gelbliche Milch bildet. Dies kann jedoch ziemlich vollständig dadurch vermieden werden, dass man zum Auswaschen eine verdünnte Auflösung von Chlorammonium anwendet. Nach dem Aussüfsen wird der Niederschlag getrocknet und geglüht. Durchs Glühen wird er in Uranoxydoxydul verwandelt, während er Wasser, Ammoniak und Sauerstoff verliert. Aus dem Gewichte des Oxydoxyduls berechnet man die Menge des Oxyds. Oft kann auch aus der Auflösung, wenn in derselben aufser Uranoxyd keine feuerbeständige Substanzen enthalten sind, dasselbe durch Abdampfen erhalten werden. Der Rückstand wird geglüht; das Uran bleibt als Oxydoxydul zurück. Ist Schwefelsäure darin enthalten gewesen, so müssen während des Glühens zuletzt kleine Stückchen kohlensaures Ammoniak hinzugesetzt werden.

Beim Glühen des Uranxoyds bilden sich nach Péligot zwei verschiedene Verbindungen des Oxyds und Oxyduls, von denen das schwarze Oxyd bei dunkler Glühhitze noch etwas Sauerstoff absorbirt, und in olivenfarbiges Oxyd übergeht. Nach Rammelsberg hingegen bildet sich durchs Glühen des Oxyds nur die Oxydationsstufe, welche aus einem Atom Oxyd und einem Atom Oxydul besteht. In der That sind die Schwankungen im Gewicht, die man nach verschiedenen Glühungen erhält, sehr unbedeutend, und drehen sich nur um einige Milligramme. Man erhält aber ein constantes Resultat und vollkommen immer dasselbe Gewicht, wenn man das Uranoxyd im Platintiegel beim Zutritt der Luft glüht, noch während des Glühens aber den Tiegel gut bedeckt und den Inhalt im gut bedeckten Tiegel vollständig erkalten lässt. Derselbe besteht aus Uranoxydoxydul, in dem Verhältniss von einem Atom beider Oxydationsstufen ($\dot{U} + \dddot{\bar{U}}$).

Ebenso genaue und vielleicht noch genauere Resultate erhält man, wenn man das Oxyd einer Behandlung mit Wasserstoffgas unterwirft, und es dadurch in Oxydul verwandelt. Man glüht das Oxyd im Platintiegel und führt durch den durchbohrten Deckel Wasserstoffgas auf die Weise, wie es S. 80 abgebildet ist. Das Oxyd wird sehr leicht zu Oxydul reducirt, das man in der Atmosphäre von Wasserstoffgas erkalten lässt. Wenn während der Reduction das Oxyd gut erhitzt worden ist, so entzündet sich das gebildete Oxydul beim Zutritt der Luft nach dem

Erkalten nicht pyrophorisch und kann mit grofser Genauigkeit gewogen werden.

Ist in einer Auflösung, aus welcher Uranoxyd niedergeschlagen werden soll, eine bedeutende Menge einer Erde oder von einem feuerbeständigen Alkali enthalten, so fällt, nach Arfvedson's Versuchen, durch Ammoniak zugleich mit dem Uranoxyd viel von der Erde nieder, selbst wenn diese in anderen Auflösungen nicht durch Ammoniak gefällt wird, wie z. B. Baryterde oder Kalkerde. In Verbindung hiermit wird das Uranoxyd beim Glühen nicht in Oxydul verwandelt. Man muss dann diese Verbindung vor dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflösen, die Auflösung mit Ammoniak fällen, den Niederschlag mit einer Auflösung von Chlorammonium auswaschen, ihn darauf trocknen und nach dem Trocknen glühen, wodurch er sich in Oxydoxydul verwandelt, das gewogen wird.

Wenn die Auflösung des Uranoxyds in Chlorwasserstoffsäure sehr viel Kali enthält, und daher in dem gefällten Uranoxyd etwas Kali enthalten ist, was man leicht an der oranienrothen Farbe erkennen kann, den der geglühte Niederschlag an manchen Stellen zeigt, so kann man, nach Ebelmen, diesen Niederschlag nach dem Glühen mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen, zur Trockniss abdampfen und mit Wasserstoffgas behandeln. Es geschieht dies am besten in einem Platintiegel, in welchen durch eine Oeffnung im Deckel das Wasserstoffgas geleitet wird, wie es oben, S. 80, gezeigt worden ist. Nach dem Erkalten trennt man aus der Masse das Chlorkalium durch Wasser vom Uranoxydul und glüht dasselbe, wodurch es sich in Oxydoxydul verwandelt, das gewogen wird.

Bestimmung des Uranoxyduls. — Ist in einer Auflösung Uranoxydul oder Uranoxydoxydul enthalten, so ist es am besten, dasselbe durch Erwärmung mit Salpetersäure in Uranoxyd zu verwandeln, und dieses durch Ammoniak zu fällen.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die Oxyde des Urans trennt man von den Oxyden des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums dadurch, dass man durch die gesäuerte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wodurch die letzteren Oxyde als Schwefelmetalle gefällt werden; die Oxyde des Urans hingegen bleiben aufgelöst und werden aus der filtrirten Flüssigkeit, nachdem aus derselben das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch längeres Erwärmen entfernt wor-

den ist, mit Ammoniak niedergeschlagen. Man kann die Auflösung bis zur Trockniss abdampfen, und den trockenen Rückstand, wenn aufser Uranoxyd keine feuerbeständigen Substanzen darin enthalten sind, glühen, worauf Uranoxydoxydul zurückbleibt.

Vom Bleioxyd kann das Uranoxyd auch vermittelst kohlensaurer Baryterde geschieden werden, welche in der Kälte das Bleioxyd nicht fällt, wohl aber das Uranoxyd.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Nickels, des Kobalts und des Zinks. — Die Trennung der Uranoxyde von den Oxyden der übrigen Metalle, welche bis jetzt abgehandelt sind, ist mit Schwierigkeiten verbunden. Von den Oxyden des Nickels, des Kobalts und des Zinks trennt man die Oxyde des Urans am besten auf folgende Weise: Ist Uranoxydul in der Verbindung, so verwandelt man dies durch Salpetersäure in Oxyd; darauf setzt man zur verdünnten, nicht zu stark sauren Auflösung einen Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde, und lässt das Ganze unter öfterem Umrühren wenigstens einen Tag hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Uranoxyd wird niedergeschlagen, während die anderen Oxyde nicht gefällt werden. — Das gefällte Uranoxyd wird mit dem Ueberschusse der kohlensauren Baryterde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Baryterde durch Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt oder durch Abdampfen erhalten. — Die aufgelöst gebliebenen Oxyde werden von der Baryterde durch Schwefelsäure befreit, und dann nach Methoden gefällt, die im Vorhergehenden beschrieben worden sind.

Ebelmen (Ann. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. 5. S. 220) hat eine andere Methode der Scheidung angegeben. Das Uranoxyd-Kali ist nicht in einer Auflösung von einfach-kohlensaurem Kali, wohl aber leicht in einer gesättigten Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali löslich. Wenn man die Auflösung eines Uranoxydsalzes mit einem geringen Ueberschuss einer Auflösung von kohlensaurem Kali fällt, so findet sich beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser alles Uranoxyd mit gelber Farbe aufgelöst. Es bildet sich in beiden Fällen ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Uranoxyd, dessen Lösung zwar durch vieles Wasser getrübt wird, aber klar bleibt, wenn sie überschüssiges kohlensaures Kali enthält. Die Verbindungen der Kohlensäure mit Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd sind hingegen in

einer Auflösung von kohlensaurem Kali nicht löslich. Um die Scheidung zu bewirken, kann man nun entweder die Auflösung mit Kalihydrat fällen, und den gewaschenen Niederschlag mit einer Lösung von zweifach kohlensaurem Kali digeriren, wodurch das Uranoxyd gelöst wird, oder auch die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali in geringem Ueberschuss fällen, filtriren und den Niederschlag so lange waschen, als die Flüssigkeit gefärbt durchgeht.

Um das Uranoxyd aus der Flüssigkeit abzuscheiden, könnte man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, die Kohlensäure durch Kochen verjagen, und das Uranoxyd durch Ammoniak fällen; da aber die Flüssigkeit viel Kali enthält, so würde der Niederschlag eine gewisse Menge davon zurückhalten, und beim Erhitzen nicht vollständig in Oxydoxydul übergehen; man müsste denn das Oxyd nochmals auflösen und es von neuem durch Ammoniak fällen; es ist daher oft besser, den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Lösung zur Trockniss abzudampfen und die trockene Masse mit Wasserstoffgas auf die Weise zu behandeln, wie es oben, S. 183, angegeben worden ist.

Trennung der Uranoxyde von den Oxyden des Eisens. — Die Trennung des Eisenoxyds vom Uranoxyd geschieht vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, in welcher letzteres auflöslich und ersteres unauflöslich ist. Die Trennung beider Oxyde kann aber ganz missglücken, wenn man einen bedeutenden Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak und eine concentrirte Auflösung desselben anwendet, wodurch viel Eisenoxyd aufgelöst werden kann. Auch kann die Trennung mislingen, wenn das angewendete Reagens viel zweifach-kohlensaures Ammoniak enthält, in welchem sich ebenfalls das Eisenoxyd auflöst. Man muss deshalb die Auflösung beider Oxyde, wenn sie sauer ist, mit Ammoniak so sättigen, dass dadurch ein geringer Niederschlag zu entstehen anfängt, und darauf eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzufügen, welche man vorher einmal aufgekocht hat, wodurch aus derselben Kohlensäure sich entwickelt und einfach-kohlensaures Ammoniak entsteht. Die Auflösung muss darauf noch verdünnt werden. — Das Uranoxyd fällt man aus der Auflösung, indem man dieselbe längere Zeit vorsichtig erhitzt, darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch der entstandene Niederschlag sich auflöst, und nun das Uranoxyd durch Ammoniak fällt. Es kann auch durch Abdampfen der Auflösung erhalten werden.

Sind Uran und Eisen als Oxydule oder als Oxydoxydule in einer Auflösung enthalten, so müssen dieselben durch Erwärmung mit Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden.

Trennung der Uranoxyde vom Manganoxydul und der Talkerde — Vom Manganoxydul und von der Talkerde trennt man die Uranoxyde auf eine ähnliche Weise, wie vom Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd. Man kann das Uranoxyd nicht durch Schwefelammonium von der Talkerde trennen.

Trennung der Uranoxyde von der Thonerde. — Die Thonerde kann wie Eisenoxyd vom Uranoxyd getrennt werden. Die Trennung gelingt darum noch besser, weil die Thonerde im kohlensauren Ammoniak, und besonders in einem solchen, welches viel zweifach-kohlensaures Ammoniak enthält, nicht auflöslich ist. Man braucht daher die Vorsichtsmaafsregeln nicht anzuwenden, welche bei der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde zu beobachten sind.

Trennung der Uranoxyde von der Kalkerde und Strontianerde. Die Kalkerde und Strontianerde werden vom Uranoxyd auf folgende Weise getrennt: Man versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, und fügt darauf Alkohol hinzu; dadurch werden schwefelsaure Kalkerde und Stontianerde gefällt und mit Alkohol ausgesüfst. Das schwefelsaure Uranoxyd bleibt im Alkohol gelöst, wenn von diesem eine hinreichende Menge zugesetzt worden ist. Nach Verdampfung des Alkohols wird das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt, oder durch Abdampfen erhalten.

Trennung der Uranoxyde von der Baryterde. — Von der Baryterde trennt man das Uranoxyd durch Schwefelsäure, welche erstere niederschlägt.

Trennung der Uranoxyde von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man das Uranoxyd durch Ammoniak, das man im Uebermaafs zu der Auflösung hinzusetzt; der entstehende Niederschlag wird mit einer Auflösung von Chlorammonium gewaschen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das feuerbeständige Alkali. — Es ist indessen schon oben erwähnt worden, dass, wenn die Menge des Alkali's, namentlich des Kali's, welches mit dem Uranoxyd verbunden war, nur einigermafsen bedeutend ist, diese Methode darum nicht anwendbar ist, weil durch Ammoniak mit dem Uranoxyd auch Kali gefällt wird. Es ist in diesen Fällen besser, das Uranoxyd-Kali in Chlorwasserstoffsäure zu lösen, und die zur Trockniss abgedampfte Masse mit Wasser-

stoffgas auf die Weise zu behandeln, wie es oben, S. 183, angegeben worden ist. Man bestimmt die Menge des Chlorkaliums durch Abdampfen der vom Uranoxydul abfiltrirten Auflösung.

---

## XXVII. Kupfer.

**Bestimmung des Kupfers und des Kupferoxyds.** — Das Kupferoxyd lässt sich aus seinen Auflösungen am besten durch reine Kaliauflösung fällen. Die kupferoxydhaltige Flüssigkeit wird in einer Porcellanschale, oder besser in einer Platinschale vorsichtig zum Kochen gebracht, und dann mit einer Auflösung von Kali versetzt; hierdurch wird das Kupferoxyd mit braunschwarzer Farbe als ein schwerer Niederschlag gefällt.

Geschieht das Fällen des Kupferoxyds in der Kälte, so scheidet sich Kupferoxydhydrat als ein voluminöser blauer Niederschlag aus, der aber durchs Kochen schwer und braunschwarz wird und sich in Kupferoxyd verwandelt. Diese Verwandlung des Kupferoxydhydrats in Kupferoxyd ist immer nothwendig, weil das erstere nicht so vollständig ausgesüfst werden kann, wie das letztere.

Auch das Kupferoxyd lässt sich schwer, aber doch vollkommen aussüfsen; am besten geschieht es mit heifsem Wasser, weil dadurch vollständig die letzten Spuren von Kali weggenommen werden. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, was recht gut in einem Platintiegel geschehen darf, in welchem auch das Filtrum verbrannt werden kann. Wird dadurch etwas Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so oxydirt sich dasselbe leicht wieder durch den Luftstrom, den man beim Glühen im Platintiegel erregen kann. Das Kupferoxyd muss unmittelbar nach dem Erkalten im gut bedeckten Platintiegel gewogen werden, weil es Feuchtigkeit anzieht.

Bei der Fällung des Kupferoxyds durch Kalihydrat darf letzteres nicht in einem grofsen Uebermaafs angewandt werden, weil dadurch Spuren von Kupferoxyd aufgelöst bleiben, besonders wenn die Auflösungen concentrirt sind. Bei sehr kleinen Spuren von Kupferoxyd und einem grofsen Ueberschuss von Kalihydrat entsteht daher oft gar kein Niederschlag, sondern eine blaue Auflösung. Je verdünnter die Auflösung und je kleiner der Ueberschuss des hinzugesetzten Kalihydrats ist, um so voll-

ständiger fällt dagegen das Kupferoxyd. Ein kleiner Ueberschuss von Kalihydrat muss indessen immer angewandt werden, weil sonst das gefällte Kupferoxyd mit einem basischen Kupferoydsalze verunreinigt werden könnte.

Wenn die Auflösung des Kupferoxyds lange mit der Kaliauflösung gekocht worden ist, so hat sich etwas Kupferoxyd so fest an die Wände der Porcellan- oder der Platinschale gesetzt, dass es nicht durch mechanische Mittel davon abgebracht werden kann. Man löst dann diese kleine Menge Kupferoxyds in sehr wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf, setzt Wasser und Kaliauflösung hinzu, und fällt durchs Kochen das Kupferoxyd. Ist die Auflösung des Kupferoxyds sehr verdünnt, so setzt sich nichts davon bei der Fällung desselben an die Wände des Gefäfses.

Wenn in einer Flüssigkeit Kupferoxyd durch einen Ueberschuss von Ammoniak aufgelöst ist, so kann es durch Kochen mit Kalihydrat vollständig daraus niedergeschlagen werden; es ist indessen nothwendig, das gefällte Kupferoxyd so bald als möglich zu filtriren und auszusüfsen. Lässt man es lange unter der ammoniakalischen Flüssigkeit stehen, so wird ein Theil des Oxyds von letzterer wiederum aufgelöst, und färbt dieselbe bläulich.

Das Kupferoxyd darf nicht durch kohlensaures Kali niedergeschlagen werden; denn es bleibt in diesem Falle etwas Kupferoxyd in der Auflösung zurück, das erst erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft und das Salz gelinde geglüht wird.

Auch die Methode, aus der Kupferoxydauflösung das Kupfer regulinisch durch blankes Eisenblech niederzuschlagen, giebt kein genaues Resultat, weil das regulinische Kupfer sich während des Trocknens oxydulirt, und auch gewöhnlich mit Kohle gemengt ist, welche, während das Eisen aufgelöst wird, sich ausscheidet. Man bedient sich daher dieser Methode nur in seltenen Fällen.

Die Methode von Fuchs, die Menge des Eisenoxyds vermittelst metallischen Kupfers zu bestimmen (S. 103), kann auch zur Bestimmung des Kupfergehalts in Kupferoxydsalzen dienen, indem in diesen das Kupferoxyd in Oxydul verwandelt wird, wobei ebenso viel Kupfer aufgelöst wird, als jene enthalten.

Levol (Annales de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. 4, S. 381) hat diese Methode in etwas verändert. Nach ihm wird

die Auflösung des Kupferoxyds mit Ammoniak übersättigt. Man giefst die klare Auflösung in eine Flasche, welche mit einem breiten Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, verdünnt sie mit kochendem Wasser, so dass sie den ganzen Raum der Flasche einnimmt und bringt ein gewogenes Blech von reinem Kupfer in dieselbe, worauf man sie verschliefst. Man setzt sie so lange bei Seite, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist, nimmt dann das Kupferblech heraus, wäscht es schnell, trocknet und wiegt. Der Gewichtsverlust desselben entspricht dem Kupfergehalt in der untersuchten Flüssigkeit. — Diese veränderte Methode hat den grofsen Vortheil, dass man sie bei Kupferoxydsalzen aller Säuren, auch der Salpetersäure und natürlich auch wenn sie freie Säure enthalten, anwenden kann, was bei der ursprünglichen Methode von Fuchs nicht der Fall ist. Dahingegen hat sie den Nachtheil, dass sie sehr lange dauert. Enthält die Flüssigkeit ungefähr ein Gramm Kupferoxyd und man hat ein Kupferblech von vier bis fünf Grammen angewandt, so ist der Versuch in ungefähr vier Tagen beendet. Die Menge des hinzugefügten Ammoniaks muss hinreichend sein, um das sich bildende Oxydulsalz aufgelöst zu erhalten.

Das Kupfer im metallischen Zustande wird in seinen Verbindungen in Salpetersäure oder auch in Königswasser aufgelöst. In der Auflösung ist immer Kupferoxyd enthalten, das auf die beschriebene Weise gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des metallischen Kupfers berechnet.

Bestimmung des Kupferoxyduls. — Ist in einer Substanz Kupferoxydul enthalten, so wird dasselbe durch Auflösung in Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt, das durch Kalihydratlösung gefällt wird, und aus dessen Gewicht man die Menge des in der Substanz enthaltenen Kupferoxyduls berechnet.

Ist in einer Auflösung Kupferchlorür enthalten, so verwandelt sich dies beim Zutritt der Luft und bei einem Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit von selbst in Kupferchlorid; aus der Auflösung desselben kann durch Kalihydratlösung Kupferoxyd gefällt werden. — Man kann noch schneller das Kupferchlorür auflösen, wenn man es mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wodurch man eine Auflösung von Kupferchlorid und salpetersaurem Kupferoxyd erhält, aus welcher das Kupfer als Kupferoxyd durch Kalihydratlösung vollständig gefällt werden kann.

Trennung des Kupferoxyds vom Wismuthoxyd,

— Vom Wismuthoxyd trennt man das Kupferoxyd am besten durch kohlensaures Ammoniak, das, im Ueberschuss hinzugesetzt, das Kupferoxyd auflöst und das Wismuthoxyd fällt. Man filtrirt den Niederschlag nicht unmittelbar nach dem Zusatz des kohlensauren Ammoniaks, sondern man lässt das Ganze einige Zeit an einem warmen Orte stehen, damit das Wismuthoxyd sich vollständig aus der Flüssigkeit absetzen kann. Es ist gut, das Wismuthoxyd auf dem Filtrum noch feucht mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu übergiefsen, um die letzten Spuren von Kupferoxyd wegzunehmen, was indessen nicht leicht vollkommen gelingt; darauf wird es geglüht und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Kupferoxyd durch Kalilösung, nachdem durch gelindes Abdampfen der Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak verjagt worden ist, und man dann etwas reines Ammoniak hinzugefügt hat.

Nach Berzelius (Lehrb. Bd. 10. S. 134) setzt man zur Auflösung beider Metalloxyde Chlorammonium und bringt sie dann in kleinen Portionen in verdünntes Ammoniak. Das Wismuth wird dadurch als basisches Salz gefällt, während das Kupfer aufgelöst bleibt. Der Wismuthniederschlag muss mit sehr verdünntem Ammoniak gewaschen werden, weil das aufgelöste Kupfersalz von reinem Wasser zersetzt werden kann, so dass sich dadurch ein wenig Kupferoxyd im Wismuthniederschlage finden würde. — Nach dieser Methode ist es nothwendig, den Wismuthniederschlag in Salpetersäure aufzulösen, und das Wismuthoxyd auf die Weise zu bestimmen, wie es oben, S. 177, angegeben worden ist.

Nach Haidlen und Fresenius kann die Trennung beider Oxyde durch Cyankalium bewerkstelligt werden, durch welches, wenn es im Uebermaafs hinzugesetzt wird, das Kupferoxyd aufgelöst wird. Enthält die Auflösung viel von einer freien Säure, so neutralisirt man sie beinahe, aber nicht vollständig durch kohlensaures Alkali. Das aufgelöste Cyankupfer-Cyankalium verwandelt man durch längeres Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure in Kupferchlorid, und fällt aus der Auflösung das Kupfer durch Kalihydratlösung.

Auch die Schwefelverbindungen der beiden Metalle lassen sich durch Cyankaliumauflösung vollständig trennen. Schwefelkupfer wird leicht und vollständig von derselben aufgenommen, Schwefelwismuth bleibt hingegen ungelöst.

Ist Kupfer mit Wismuth metallisch in einer Legirung ver-

bunden, so kann man sie am besten vermittelst Chlorgas trennen, das über die erhitzte Legirung geleitet wird. Es destillirt Chlorwismuth über, während ein Gemenge von Kupferchlorid und Kupferchlorür zurückbleibt. Zur vollständigen Verflüchtigung des Chlorwismuths ist eine ziemlich starke Hitze nothwendig. Das Chlorwismuth wird in Wasser geleitet, und durch in hinreichender Menge hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure darin vollständig aufgelöst, worauf man es vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelwismuth niederschlägt, und dies auf die Weise weiter behandelt, wie es S. 177 angegeben ist. — Das rückständige Chlorkupfer wird in Wasser aufgelöst, und, um alles Kupferchlorür vollständig aufzulösen, Salpetersäure hinzugefügt, und sodann vermittelst Kaliauflösung das Kupferoxyd gefällt.

Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd kann in einer Auflösung vom Kupferoxyd zwar durch Kochen mit einem Ueberschuss einer Auflösung von Kalihydrat getrennt werden; aber das zurückbleibende Kupferoxyd enthält immer bedeutende Mengen von Bleioxyd, das durch keinen Ueberschuss von Kalilösung vom Kupferoxyd getrennt werden kann, auch wenn man das zurückbleibende Kupferoxyd zu wiederholten Malen mit einer Kalihydratlösung kocht. Diese Methode ist daher, selbst wenn nur annähernde Resultate erhalten werden sollen, zu verwerfen.

Die gewöhnliche Trennung beider Oxyde ist folgende: Man löst sie in Salpetersäure auf, versetzt die Auflösung mit Schwefelsäure, dampft sie bis zur Trockniss ab, und erhitzt die Masse zuletzt so, dass auch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure verjagt wird. Die trockene Masse wird dann mit Wasser übergossen, wobei das schwefelsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt; dies wird filtrirt und ausgesüfst, darauf getrocknet, schwach geglüht und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch reine Kaliauflösung das Kupferoxyd.

Die von diesem Kupferoxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch eine sehr kleine Quantität von schwefelsaurem Bleioxyd, das zuerst vom Wasser aufgelöst und durch das Uebermaafs des Kali's aufgelöst erhalten worden ist. Man setzt so viel einer Säure zu dieser Auflösung, dass die Flüssigkeit dadurch gesättigt wird, und fügt darauf etwas oxalsaures Ammoniak hinzu, wodurch man die kleine Menge Bleioxyd als oxalsaures Salz niederschlägt; dies wird geglüht und so in Bleioxyd verwandelt.

Auf ähnliche Weise behandelt man jede Flüssigkeit, welche beide Oxyde aufgelöst enthält; es ist indessen gut, dass sie keine ammoniakalische Salze enthält, weil das Verdampfen des schwefelsauren Ammoniaks mit Schwierigkeiten verbunden ist.

Nach dieser Methode erhält man ein genaueres Resultat, als wenn man Bleioxyd und Kupferoxyd durch kohlensaures Ammoniak trennt. Denn das gefällte kohlensaure Bleioxyd enthält, wenn auch ein grofser Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak angewandt worden ist, immer etwas Kupferoxyd, wodurch es grünlich gefärbt wird. Uebergiefst man auf dem Filtrum das kohlensaure Bleioxyd mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so löst sich zwar etwas Kupferoxyd wieder auf, doch ist es sehr schwer, das kohlensaure Bleioxyd ganz davon zu befreien.

Eine andere Trennung des Kupferoxyds vom Bleioxyd ist die, dass man beide vermittelst Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese durch starken Alkohol trennt, in welchem das Chlorblei unlöslich ist, das mit Alkohol ausgesüfst wird. Aus der alkoholischen Auflösung kann durch Kalilösung das Kupferoxyd nicht vollständig gefällt werden. Man dampft daher den Alkohol ab, löst das Kupferchlorid in vielem Wasser auf, und fällt dasselbe aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer, welches man auf die Weise in Kupferoxyd verwandelt, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Das Kupferoxyd kann vom Bleioxyd auch vermittelst Cyankaliums auf dieselbe Weise getrennt werden, wie das Kupferoxyd vom Wismuthoxyd (S. 190).

Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd. — Das Kupferoxyd trennt man vom Cadmiumoxyd, nach Stromeyer (Schweigg. Jahrb., Bd. XXI. S. 301), durch kohlensaures Ammoniak, das im Ueberschusse hinzugefügt werden muss. Es wird hierdurch kohlensaures Cadmiumoxyd gefällt, und das Kupferoxyd bleibt mit etwas Cadmiumoxyd aufgelöst. Stellt man diese Auflösung der Luft aus, so setzt sich zuerst das Cadmiumoxyd fast vollständig ab, während kohlensaures Ammoniak verdunstet und das Kupferoxyd noch aufgelöst bleibt.

Nach Haidlen und Fresenius kann die Trennung vermittelst Cyankalium bewerkstelligt werden. Man setzt zu der Auflösung der Oxyde Cyankalium, bis sich die entstandenen Niederschläge wieder aufgelöst haben, und leitet in die Lösung, welche Cyankupfer-Cyankalium und Cyancadmium-Cyankalium enthält, Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelcadmium wird voll-

ständig niedergeschlagen, das Schwefelkupfer bleibt, wenn der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt, und noch etwas Cyankalium hinzugefügt wird, vollständig in der Auflösung. Es lässt sich dann aus derselben als solches durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure fällen; besser ist es aber, man kocht die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure so lange, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt ist, und fällt dann das Kupferoxyd durch Kalihydratlösung.

Trennung des Kupferoxyds von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinkes, des Eisens, des Mangans, von den Erden und den Alkalien. — Von allen Oxyden, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, kann das Kupferoxyd sehr leicht getrennt werden. Man macht die Auflösung der Oxyde sauer, am besten durch Chlorwasserstoffsäure, und lässt dann sehr langsam einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch streichen; hiermit fährt man so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist und noch stark danach riecht, wenn auch kein Gas mehr hindurch geleitet wird.

Das gefällte Schwefelkupfer wird sehr bald filtrirt und mit Wasser, zu welchem man etwas Schwefelwasserstoffwasser gesetzt hat, ausgesüfst; das Aussüfsen muss schnell und hintereinander fortgesetzt und nicht unterbrochen werden. Süfst man das gefällte Schwefelkupfer mit reinem Wasser und zu langsam aus, so läuft zwar immer das Aussüfsungswasser klar durchs Filtrum, wenn es aber mit der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit vereinigt wird, so wird dieselbe oft stark gebräunt. Die Ursache dieser Erscheinung ist, dass das frisch gefällte Schwefelkupfer sich beim Zutritt der Luft etwas oxydirt, und das Oxydirte vom Wasser aufgelöst wird. Vermischt sich nun diese Auflösung mit der Flüssigkeit, die vom Schwefelkupfer abfiltrirt worden ist, so wird, weil sie noch freien Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält, wiederum etwas Schwefelkupfer gefällt und die Flüssigkeit gebräunt. Dies vermeidet man, wenn das Aussüfsungswasser etwas Schwefelwasserstoff aufgelöst enthält.

Mit dem Filtriren des Schwefelkupfers darf man, wie schon gesagt, nicht zu lange säumen, weil, wenn Salpetersäure oder Königswasser in der Auflösung zugegen, und dieselbe nicht zu sehr verdünnt ist, die Säure, selbst in der Kälte, leicht oxydirend auf das Schwefelkupfer wirkt und nach einiger Zeit gröfsere

oder geringere Mengen davon auflöst. So lange indessen die Auflösung nach Schwefelwasserstoff riecht, ist dies noch nicht der Fall gewesen; deshalb ist es durchaus nothwendig, dass die Flüssigkeit während des Filtrirens beständig danach riechen muss.

Aus dem Schwefelkupfer lässt sich die Menge des Kupferoxyds, die in der Auflösung enthalten war, nicht berechnen, weil es sich während des Trocknens an der Luft etwas oxydirt. Man muss vielmehr das Schwefelkupfer in Kupferoxyd verwandeln, und dies bestimmen. Die Verwandlung geschieht am besten auf folgende Weise: Man trocknet das Schwefelkupfer so lange, bis es leicht vom Filtrum abgenommen und in ein Becherglas geschüttet werden kann. Das Filtrum mit dem wenigen ihm anhängenden Schwefelkupfer wird vorsichtig auf dem Deckel eines Platintiegels zu Asche verbrannt, und diese ebenfalls zu dem Schwefelkupfer in das Becherglas gebracht. Darauf übergiefst man das Ganze mit Salpetersäure oder besser mit Königswasser, und lässt es damit so lange bei sehr gelinder Hitze digeriren, bis der ausgeschiedene Schwefel von gelber Farbe geworden ist, was in nicht sehr langer Zeit geschieht. Durch Königswasser wird dies weit leichter bewirkt, als durch Salpetersäure allein. Die Auflösung filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel, süfst diesen aus, und fällt aus der warmen Auflösung durch Kalihydratlösung das Kupferoxyd.

Man kann auch das Schwefelkupfer auf die Weise in Kupferoxyd verwandeln, dass man es, nachdem es auf dem Filtrum ziemlich trocken geworden ist, in einem Platintiegel oder besser in einem Porcellantiegel beim Zutritt der Luft so lange glüht, bis sich keine Schwefelflamme mehr im Tiegel zeigt, darauf den geglühten Rückstand in einer Säure auflöst und aus dieser Auflösung das Kupferoxyd vermittelst einer Auflösung von reinem Kali fällt. Das Filtrum des Schwefelkupfers kann dabei auf die gewöhnliche Art im Tiegel verbrannt werden. Da jedoch beim Rösten des Schwefelkupfers sich immer mehr oder weniger Kupferoxydul bildet, so ist es gut, zur Auflösung des geglühten Rückstandes Salpetersäure und diese heifs anzuwenden, wodurch sich oft noch etwas nicht oxydirter Schwefel ausscheidet, welcher abfiltrirt werden muss. Die ganze Methode ist indessen nicht so zweckmäfsig, wie die so eben beschriebene.

Wenn man das Schwefelkupfer mit dem Filtrum unmittelbar nach dem Auswaschen noch feucht mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt, und besonders wenn die Digestion längere

Zeit bei etwas starker Hitze geschieht, so erzeugt sich durch Einwirkung der Säure auf das Papier des Filtrums eine organische Substanz, welche die vollständige Fällung des Kupferoxyds durch Kaliauflösung verhindert. Geschieht indessen die Digestion des Schwefelkupfers nur bei geringer Hitze und nur so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist, so lässt sich noch vollständig das Kupferoxyd durch Kali fällen.

Wenn indessen unvorsichtiger Weise das Filtrum mit dem Schwefelkupfer zu lange mit der Säure digerirt worden ist, und man befürchten muss, dass das Kali aus der Auflösung nicht den ganzen Gehalt des Kupferoxyds fällen wird, so muss entweder dasselbe noch einmal durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt werden, oder, was besser ist, man setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, und dampft dieselbe bei gelinder Hitze bis fast zur Trockniss, oder so lange ab, bis keine salpetersauren Dämpfe mehr entwickelt werden. Durch die Schwefelsäure wird hierbei die aufgelöste organische Substanz verkohlt, und zuletzt die gröſste Menge der ausgeschiedenen Kohle während der Erwärmung mit der concentrirten Schwefelsäure oxydirt. Man löst darauf das schwefelsaure Kupferoxyd mit der noch überschüssigen Schwefelsäure in Wasser auf, und fällt aus der filtrirten Auflösung das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Man kann auch Kupferoxyd aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelammonium niederschlagen. Das gefällte Schwefelkupfer ist indessen in einem Ueberschusse von Schwefelammonium oft nicht vollkommen unlöslich. Es oxydirt sich auch an der Luft noch leichter, als das aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer und muss daher mit Wasser ausgesüſst werden, zu welchem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist. Nach dem Aussüſsen behandelt man es wie das durch Schwefelwasserstoffgas gefällte Schwefelkupfer.

Weil das Kupferoxyd so leicht in Ammoniak auflöslich ist, so pflegt man es wohl hierdurch von Substanzen zu trennen, die durch Ammoniak vollständig gefällt werden. Man scheidet auf diese Weise oft Eisenoxyd vom Kupferoxyd; allein das so gefällte Eisenoxyd enthält eine nicht unbeträchtliche Menge Kupferoxyd, die durch keinen Ueberschuss von Ammoniak vollständig weggenommen werden kann. Die Trennung durch Schwefel-

wasserstoffgas ist daher dieser sehr vorzuziehen. Man muss indessen bei dieser Scheidung bedenken, dass durch Schwefelwasserstoffgas das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt wird.

Oxyde, die in einer Auflösung von Kali auflöslich sind, können durch dieses Mittel vom Kupferoxyde oft nicht getrennt werden. So z. B. ist es nicht möglich, durch den gröfsten Ueberschuss von Kalilösung Zinkoxyd von Kupferoxyd zu trennen; das Kupferoxyd wird zwar dadurch vollständig niedergeschlagen, aber es ist durch Zinkoxyd, das mit ihm zugleich gefällt wird, verunreinigt. Man begeht daher einen grofsen Fehler, wenn man bei einer quantitativen Untersuchung des Messings die Auflösung desselben mit Kali behandelt. Die Trennung beider Oxyde in der Auflösung wird vollständig und leicht durch Schwefelwasserstoffgas bewerkstelligt, wenn dieses durch die etwas stark saure Auflösung beider Oxyde geleitet wird. — Dass auch Bleioxyd nicht vollständig durch Kalilösung vom Kupferoxyd getrennt werden könne, ist schon oben bemerkt worden.

Durch Schwefelwasserstoffgas trennt man in sauren Auflösungen das Kupferoxyd von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Mangans. Auch vom Zinkoxyde trennt man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas, doch muss dann die Auflösung etwas stärker sauer gemacht werden, damit kein Schwefelzink neben dem Schwefelkupfer gefällt wird. Eben so scheidet man das Kupferoxyd durch Schwefelwasserstoffgas von den Erden und Alkalien.

Trennung des Kupferoxyds von den genannten Oxyden und vom Bleioxyd. — Ist Bleioxyd und Kupferoxyd von den genannten Oxyden zu trennen, so werden aus der sauren Auflösung, die in diesem Falle am besten durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, Bleioxyd und Kupferoxyd gemeinschaftlich vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt. Diese werden dann nach dem Trocknen mit concentrirter rauchender Salpetersäure ganz auf die Weise behandelt, wie es S. 174 vom Schwefelblei allein angegeben ist; man dampft Alles zur Trockniss ab, und vom sehr schwach geglühten schwefelsauren Bleioxyd trennt man das schwefelsaure Kupferoxyd durch Wasser (S. 173).

Pelouze (Ann. de Chim. et de Phys., 3. Reihe. Vol. 17. S. 393) bedient sich zur Bestimmung des Kupfers in seinen Verbindungen einer Methode, die darauf beruht, dass aus einer ammoniakalischen Kupferoxydauflösung das Kupfer als Schwefel-

metall früher gefällt wird, als die meisten anderen Metalle. Der Kupfergehalt der Auflösung wird aber nicht aus dem Gewichte des gefällten Schwefelkupfers bestimmt, sondern aus dem Maafse einer verbrauchten Schwefelnatriumauflösung. Man wendet hierzu ein Schwefelnatrium an, das man durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von Natronhydrat bereitet hat. Die nach einigen Stunden erhaltenen Krystalle werden abgewaschen, und in einer bestimmten Menge von Wasser aufgelöst, so dass man weifs, wie viel Maafs davon zur Fällung von einem Gramm Kupfer nöthig ist. — Bei der gewöhnlichen Temperatur giebt diese Bestimmungsweise keine guten Resultate, der Niederschlag setzt sich langsam ab, und oxydirt sich schnell wieder; auch werden leicht andere Schwefelmetalle, besonders Schwefelblei gleichzeitig gefällt. Erwärmt man hingegen die Auflösungen, so geht die Bestimmung viel leichter und genauer von statten. Der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Niederschlag ist einfach Schwefelkupfer. Kocht man dasselbe mit verdünnten Auflösungen von Kupferoxydsalzen, so entfärbt es diese. Setzt man zu dem Gemisch Ammoniak und erhält die Temperazur zwischen 75° bis 80° C., so erhält man eine Verbindung von Schwefelmetall und Oxyd von constanter Zusammensetzung, $5\,CuS + \dot{C}u$. Bringt man jedoch das Gemisch ins Kochen, so kann das Schwefelkupfer noch mehr Kupferoxyd aufnehmen; es kann aber zugleich ein Theil des Oxyds in Oxydul verwandelt werden, welches sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Es ist daher nöthig, nicht bei zu hoher oder zu niedriger Temperatur zu arbeiten; die Flüssigkeit darf nicht unter 50° C., und nicht über 75° bis 80° C. sein. Man setzt nun so lange von der Schwefelnatriumauflösung zu der ammoniakalischen Kupferoxydauflösung hinzu, bis bei der erwähnten Temperatur eine vollständige Entfärbung der blauen Flüssigkeit eingetreten ist. Die anderen in der Auflösung enthaltenen Metalle werden dann nach Entfernung des Kupfers gefällt. Die kleinsten Mengen von Zink können im Kupfer bestimmt werden, wenn man nach Abscheidung desselben mit dem Zusetzen der Schwefelnatriumauflösung fortfährt; es fällt dann als Schwefelmetall mit weifser Farbe.

Pelouze bedient sich dieser Methode nicht nur zur Analyse der Münzen und Legirungen des Kupfers, sondern auch zur Bestimmung des Kupfers in den käuflichen Kupfersalzen und der Kupfermineralien. Enthalten diese eine bedeutende Menge von

Eisen, so muss man dasselbe, nachdem es in der Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt worden ist, durch einen Ueberschuss von Ammoniak fällen, abfiltriren und in der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit den Kupfergehalt bestimmen. Doch wird die Bestimmung dadurch etwas ungenau, dass durch Ammoniak mit dem Eisenoxyd eine gewisse Menge von Kupferoxyd gefällt wird (S. 195).

---

# XXVIII. Silber.

**Bestimmung des Silbers und des Silberoxyds.** — Das Silberoxyd kann mit grofser Genauigkeit und leichter, als viele der übrigen Oxyde, von anderen Substanzen getrennt und quantitativ bestimmt werden. Aus einer Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, welches unauflöslich ist, niedergeschlagen. Hierbei hat man weiter keine Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, als die Auflösung vor der Fällung des Chlorsilbers durch etwas Salpetersäure sauer zu machen. Aus einer neutralen Auflösung setzt sich das gebildete Chlorsilber nicht so gut ab, und ammoniakalisch darf sie auch nicht sein, da bei einem Ueberschuss des Ammoniaks gar kein Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hat man eine stark concentrirte Silberoxydauflösung, so muss man sie nicht mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, weil dann ein Ueberschuss derselben eine geringe Spur von Chlorsilber auflösen könnte, das indessen vollständig niederfällt, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird.

Es ist genauer, zur Fällung des Silberoxyds Chlorwasserstoffsäure anzuwenden und nicht Auflösungen von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium, denn von diesen kann besonders das letztere Spuren von Chlorsilber auflösen, vorzüglich wenn es in grofser Quantität hinzugesetzt wird. Ist bei der Fällung des Chlorsilbers die Gegenwart von vielem Chlorammonium, Chlorkalium oder Chlornatrium nicht zu vermeiden, was wohl der Fall sein kann, so ist es, nach Gay-Lussac und Liebig (Annal. de Chimie, T. XXV. p. 289) gut, die vom Chlorsilber ab-

filtrirte Flüssigkeit beinahe bis zur Trockniss abzudampfen, und dann auf den Rückstand Salpetersäure zu gieſsen; erhitzt man nun das Ganze, so verwandeln sich die alkalischen Chlormetalle in salpetersaure Salze, während die kleine Menge des Chlorsilbers unverändert bleibt, und sich nicht auflöst, wenn das Ganze mit Wasser verdünnt wird.

Ehe man den Niederschlag des Chlorsilbers von der Flüssigkeit abfiltrirt, ist es gut, das Ganze mäſsig zu erwärmen, weil dann das Chlorsilber sich besser senkt; indessen auch nicht erwärmt setzt sich das Chlorsilber nach einiger Zeit vollständig ab; nur muss in jedem Falle das Ganze vor dem Filtriren ungefähr 12 Stunden ruhig stehen bleiben. Nach dem Filtriren muss man den Niederschlag anfangs mit Wasser aussüſsen, das sehr schwach durch Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist. Denn wird es mit reinem Wasser übergossen, so pflegt zuerst etwas Chlorsilber milchicht durchs Filtrum zu gehen und wie eine Wolke die abfiltrirte Flüssigkeit zu bedecken; nachher läuft das Wasser klar durchs Papier. Zwar erfolgt das Milchichtwerden des Aussüſsungswassers nicht jedesmal, und besonders dann nicht, wenn die Flüssigkeit vor dem Filtriren stark erwärmt worden war; man kann es aber immer vermeiden, wenn, wie oben bemerkt, das erste Aussüſsungswasser schwach säuerlich gemacht wird, oder besser, wenn man die Flüssigkeit vom Chlorsilber abfiltrirt, und dieses in dem Becherglase, in welchem es gefällt worden ist, mit heiſsem Wasser übergieſst, es damit stark umrührt, dann sich senken lässt, das Wasser aufs Filtrum gieſst und das Chlorsilber von Neuem mit heiſsem Wasser überschüttet, was so lange wiederholt werden kann, bis das Chlorsilber im Becherglase ausgesüſst ist. Bringt man es dann aufs Filtrum, so pflegt die abflieſsende Flüssigkeit nicht milchicht zu sein.

Das Chlorsilber muss auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt werden. Nach dem Aussüſsen wird es sehr gut getrocknet, dann in einen gewogenen Porcellantiegel geschüttet und das Filtrum so gut wie möglich davon gereinigt. Das letztere verbrennt man hierauf auf einem Platindeckel zu Asche, und bedeckt mit demselben den kleinen Porcellantiegel, worin das Chlorsilber bei gelinder Hitze geschmolzen und nach dem Erkalten gewogen wird. Wenn durch das Trocknen das Chlorsilber nicht vollkommen von aller Feuchtigkeit befreit worden ist, so spritzt es beim Schmelzen, wodurch ein Verlust verursacht wer-

den kann. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorsilbers berechnet man die Menge des Silberoxyds oder des Silbers.

Man kann nach dieser Methode den Silbergehalt mit grofser Genauigkeit bestimmen. Denn die kleine Menge des Chlorsilbers, welche an dem Filtrum haftet, kann zwar durch das Verbrennen desselben seinen Chlorgehalt verlieren und sich in metallisches Silber verwandeln, allein der dadurch entstehende Verlust, wenn man das Ganze als Chlorsilber berechnet, ist sehr unbedeutend. Bei genaueren Bestimmungen pflegt man daher das Chlorsilber auf einem genau gewogenen Filtrum zu sammeln, und es im Wasserbade vor dem Wägen zu trocknen, wodurch es vollständig alle anhängende Feuchtigkeit verliert.

Bekanntlich verliert das Chlorsilber seine weifse Farbe, wenn es dem Tageslicht und besonders dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Es ist daher gut, es während des Filtrirens und Trocknens gegen die Einwirkung des Sonnenlichtes zu schützen, obgleich man selbst durch eine genaue Waage nicht merken kann, dass das Chlorsilber durch Schwärzung am Gewicht verliert.

Da das Silber aus den meisten seiner Salze sehr leicht durch die blofse Wirkung der Hitze reducirt werden kann, so kann man in vielen Verbindungen die Menge des Silbers blofs dadurch bestimmen, dass man dieselben vorsichtig in einem kleinen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft glüht. Es bleibt metallisches Silber zurück, das durch die Erhitzung einer Spirituslampe nicht bis zum Schmelzen gebracht werden kann.

Auf diese Weise bestimmt man die Menge des Silbers, wenn dasselbe als Oxyd in organischen Verbindungen enthalten ist. Hierbei ist indessen zu bemerken, dass bisweilen eine Art Kohlensilber entstehen kann, dessen Kohlengehalt selbst beim vollständigen Luftzutritt nicht vollständig verbrennt; bei Auflösung des Silbers in Salpetersäure bleibt er aber zurück. — Es ist auch möglich, dass bei einigen Verbindungen des Silberoxyds mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen sich Cyansilber bildet.

Trennung des Silberoxyds von den Oxyden anderer Metalle, von Erden und Alkalien. — Durch Chlorwasserstoffsäure kann man das Silberoxyd nicht nur vollständig aus einer Auflösung niederschlagen, sondern auch von allen den Oxyden trennen, die bisher abgehandelt worden sind; denn alle Metalle dieser Oxyde bilden Verbindungen mit Chlor, die im Wasser auflöslich sind.

Da in den Auflösungen der Silbersalze durch einen Ueber-

schuss von Cyankaliumauflösung das anfangs gefällte Cyansilber leicht aufgelöst wird, so kann durch dieses Mittel das Silberoxyd von mehreren Metalloxyden, namentlich vom Wismuthoxyd, dem Bleioxyd u. s. w. getrennt werden. Von einigen Metalloxyden, deren Cyanmetalle in Cyankaliumauflösung auflöslich sind, kann aus der Auflösung das Silber auch durch Schwefelwasserstoff als Schwefelsilber geschieden werden. Dies kann nach Fresenius bei der Scheidung des Silbers vom Kupfer geschehen. Das Kupfer wird nicht gefällt, wenn nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases der Ueberschuss desselben durch Erwärmen verjagt worden ist, und man wieder etwas Cyankalium hinzugefügt hat. Die Auflösung wird unter Zusatz von Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure abgedampft, bis kein Geruch nach Cyanwasserstoffsäure mehr wahrzunehmen ist; sodann wird sie mit Wasser verdünnt, und durch Kalihydrat das Kupferoxyd gefällt. — Man kann auch die Lösung der beiden Cyanmetalle mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzen, wodurch das Silber als Cyansilber abgeschieden, und als solches bestimmt werden kann. Das Kupfer wird dann ebenfalls, nachdem durch Schwefelsäure alles Cyan als Cyanwasserstoffsäure verjagt worden ist, durch Kalihydrat gefällt. Auf diese letztere Weise wird auch Silberoxyd von Cadmiumoxyd geschieden.

Das Silberoxyd wird aus seinen Auflösungen sehr leicht durch Ameisensäure reducirt. Man sättigt zu dem Ende die Auflösung, besonders wenn sie Salpetersäure enthält, mit einem Alkali, und erwärmt sie mit ameisensaurem Alkali so lange, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt. Es scheidet sich dadurch das Silber metallisch ab, und kann nach dem Aussüfsen und Trocknen im Porcellantiegel noch erhitzt werden. Man kann auf diese Weise das Silberoxyd vom Kupfer- und auch vom Bleioxyd trennen.

Das Silberoxyd kann aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, und aus einer ammoniakalischen Auflösung durch Schwefelammonium vollständig niedergeschlagen werden. Man pflegt indessen nur dann das Silberoxyd auf diese Weise niederzuschlagen, wenn es von Substanzen getrennt werden soll, von denen erst weiter unten die Rede sein wird, obgleich es sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas von den Oxyden des Urans, Nickels, Kobalts, Zinks, Eisens und Mangans, so wie von den Erden und Alkalien in sauren Auflösungen geschieden werden kann.

Das durch Schwefelwasserstoffgas erhaltene Schwefelsilber

kann man auf einem gewogenen Filtrum filtriren, trocknen und wägen, und daraus die Menge des Silbers berechnen. Glaubt man indessen, dass neben dem Schwefelsilber noch Schwefel niedergefallen ist, wie dies z. B. geschieht, wenn Eisenoxyd in der Auflösung war, so digerirt man das Schwefelsilber mit dem Filtrum mit reiner Salpetersäure so lange, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe geworden ist; darauf filtrirt man die Auflösung und fällt aus ihr das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber. — Das durch Schwefelammonium gefällte Schwefelsilber muss immer auf diese Weise behandelt werden.

Trennung des Silberoxyds vom Bleioxyd. — Selbst Bleioxyd kann vermittelst Chlorwasserstoffsäure vom Silberoxyd gut getrennt werden; es ist dann aber nöthig, die Auflösung vor dem Zusatze der Chlorwasserstoffsäure mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil das Chlorblei in Wasser sehr schwerlöslich ist, dabei aber einen grofsen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zu vermeiden, weil in diesem das Chlorblei weit schwerer löslich ist, als im blofsen Wasser. Man thut gut, die Auflösung vor der Fällung zu erhitzen und das Chlorsilber mit heifsem Wasser auszusüfsen.

Die Trennung des Chlorbleies vom Chlorsilber kann auch dadurch geschehen, dass man beide mit Ammoniak behandelt, durch welches das Chlorsilber sich auflöst und das Blei als basisches Chlorblei ungelöst zurückbleibt. Auch durch Cyankalium so wie durch Ameisensäure kann, wie schon oben bemerkt wurde, die Scheidung beider Metalle bewerkstelligt werden.

Bestimmung des Silbers in Legirungen. — Wenn man Legirungen von Silber und anderen Metallen auf nassem Wege untersuchen will, so kann man dieselben entweder in Salpetersäure vollständig auflösen, und aus der Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure fällen; oder man kann sogleich Königswasser anwenden, wo dann nach der Verdünnung mit Wasser das Chlorsilber aufgelöst zurückbleibt. Besser ist indessen die zuerst erwähnte Methode, die Metalle erst in Salpetersäure aufzulösen, und dann die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen; denn wenn eine Legirung, die ziemlich viel Silber enthält, mit Königswasser behandelt wird, so bekleidet sie sich sogleich mit einer Rinde von Chlorsilber, welche die fernere Einwirkung des Königswassers auf die noch nicht angegriffene Legirung ganz verhindert. Man könnte zwar, nach Abgiefsung der Flüssigkeit, die Rinde des Chlorsilbers durch

Ammoniak auflösen, und nach Abgiefsung der Auflösung die noch nicht angegriffene Legirung von Neuem mit Königswasser behandeln; da aber dieses Verfahren mehrere Male wiederholt werden muss und daher langwierig ist, so wendet man diese Methode zweckmäfsig nur dann an, wenn in der Legirung wenig Silber enthalten ist.

Um den Gehalt an Silber in manchen Legirungen, namentlich wenn dasselbe mit Kupfer, mit Blei oder mit anderen unedlen Metallen verbunden ist, quantitativ zu bestimmen, bedient man sich allgemein einer Operation, die man Kupelliren nennt. Das Kupelliren besteht im Wesentlichen darin, dass die unedlen Metalle, die mit dem Silber verbunden sind, sich in der Hitze, wenn atmosphärische Luft vollständigen Zutritt hat, oxydiren; es wird reines Blei hinzugesetzt, welches sich gleichfalls oxydirt, und dann mit den Oxyden der unedlen Metalle sich zu einer schmelzbaren Masse verbindet, die sich in die Poren der angewandten Kapelle einzieht, während das Silber regulinisch zurückbleibt und nach dem Erkalten quantitativ bestimmt werden kann. Diese Operation giebt ein für die meisten technischen Zwecke hinreichend genaues Resultat, obgleich sich etwas Silber mit den Oxyden der unedlen Metalle in die Kapelle einzieht. Die Menge der übrigen Metalle in der Legirung kann auf diese Weise nicht gefunden werden. Da diese Methode sehr ausführlich und mit allen zu beachtenden Vorsichtsmaafsregeln in sehr vielen guten chemischen und technischen Lehrbüchern angegeben ist, so kann die umständliche Beschreibung derselben hier um so mehr übergangen werden, da sie bei sehr genauen quantitativen Bestimmungen nicht zu empfehlen ist, weil sie der Ausscheidung des Silbers auf nassem Wege an Genauigkeit nachsteht. — Wenn indessen eine sehr zusammengesetzte Substanz eine höchst geringe Menge von Silber enthält, so findet man dasselbe am genauesten durchs Kupelliren, besonders wenn der Silbergehalt nur Theile eines Procentes aus der zusammengesetzten Substanz ausmacht.

Die Kupellation ist in den meisten Fällen durch die Probirungsmethode auf nassem Wege von Gay-Lussac verdrängt worden. Sie besteht darin, dass man eine abgewogene Menge des zu prüfenden Silbers in reiner Salpetersäure auflöst und dieselbe mit einer gemessenen Menge einer Auflösung von Chlornatrium von einem bekannten Salzgehalte vermischt. Der Silbergehalt wird nicht aus dem Gewichte des gefällten Chlor-

silbers, sondern aus dem Volumen der verbrauchten Chlornatriumauflösung bestimmt. Dass das Silber vollständig als Chlorsilber gefällt sei, erkennt man daran, dass, nachdem das Chlorsilber sich durch Schütteln vollständig abgesetzt hat, beim ferneren Zusetzen von der Salzauflösung zur gefällten Flüssigkeit keine neue Trübung entsteht. Die Gegenwart von Kupfer, selbst von Blei und vielen anderen Metallen ändert die Menge des Chlornatriums nicht.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate und man erhält dieselben in sehr kurzer Zeit, wenn der Silbergehalt in der Legirung annähernd bekannt ist. Ist man mit den dazu nöthigen Instrumenten versehen, und hat man sich etwas mit der Methode vertraut gemacht, so ist dieselbe der Kupellation vorzuziehen. Da sie in besonderen Werken ausführlich beschrieben ist, so genügt es, hier darauf hingewiesen zu haben.

---

# XXIX. Quecksilber.

Bestimmung des Quecksilbers und des Quecksilberoxyds. — Das Quecksilber bestimmt man gewöhnlich bei quantitativen Analysen, im metallischen Zustande, indem man es aus seinen Auflösungen reducirt. Als Reductionsmittel wendet man gewöhnlich Zinnchlorür an. Man kann zum Reduciren des Quecksilbers besser noch eine Auflösung von phosphorichter Säure, oder auch die Säure, die durchs Zerfliefsen des Phosphors in feuchter Luft entsteht, anwenden. Da man aber das Zinnchlorür weit leichter in gröfseren Quantitäten als die phosphorichte Säure haben kann, so bedient man sich desselben häufiger hierzu.

Es ist gleichgültig, ob in Auflösungen Quecksilber als Oxyd, als Oxydul, oder als Chlor- oder Bromverbindung enthalten ist. In der Auflösung können auch freie Chlorwasserstoffsäure, verdünnte Schwefelsäure oder andere Säuren zugegen sein, nur darf sie keine Salpetersäure enthalten. Es ist indessen auch nicht einmal nöthig, dass die zu analysirende quecksilberhaltige Substanz auflöslich im Wasser oder in Chlorwasserstoff-

säure ist; denn aus den unlöslichen Queksilberoxyd- und Oxydulsalzen, so wie aus den unlöslichen Chlorquecksilberverbindungen, nicht aber, wie sich von selbst versteht, aus den Schwefelverbindungen des Quecksilbers, kann das Quecksilber ebenfalls durch Zinnchlorür vollkommen regulinisch dargestellt werden.

Die Methoden, nach welchen man dabei verfährt, sind folgende: Ist die quecksilberhaltige Substanz unlöslich, so übergiefst man sie in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und setzt dann eine concentrirte Auflösung von Zinnchlorür hinzu, die man vorher mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, dass sie dadurch vollkommen klar geworden ist; ist sie dies nicht, so muss sie filtrirt werden. Hierauf wird das Ganze gekocht, doch darf das Kochen nur sehr wenige Minuten fortgesetzt werden, weil beim längeren Kochen sich Quecksilberdämpfe mit den Wasserdämpfen verflüchtigen könnten. Man verkorkt nun den Kolben und lässt Alles erkalten. Das Quecksilber ist jetzt vollständig reducirt; im Anfange setzt es sich als ein schwarzer Niederschlag ab, der aus fein zertheilten Quecksilberkügelchen besteht; bei längerem Kochen vereinigen diese sich zu gröfseren Kugeln.

Nach dem vollständigen Erkalten giefst man die klare Flüssigkeit von den Quecksilberkugeln ab, und wäscht diese, ohne zu filtriren, so lange mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, bis sie von allen fremden aufgelösten Substanzen befreit sind. Nun schüttet man das mit Wasser benetzte Quecksilber in einen tarirten Platin- oder Porcellantiegel, und nimmt den gröfsten Theil des über dem Quecksilber stehenden Wassers durch Einsaugen in Löschpapier fort. Wenn dies geschehen ist, wird das Quecksilber völlig getrocknet und gewogen; das Trocknen darf nur an der Luft bewirkt werden, und nicht an einem erwärmten Orte, wenn die Hitze desselben auch nur gering ist.

Will sich der schwarze Niederschlag der Quecksilberkügelchen nicht zu gröfseren Kugeln vereinigen, so giefst man die Flüssigkeit von ihm ab, und erhitzt ihn einige Minuten mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sogleich gröfsere Kugeln gebildet werden. Sehr oft ereignet es sich, dass Schichten von Quecksilberkügelchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen; man muss diese dann durch Schwenken der Flüssigkeit zu benetzen suchen, wodurch sie zu Boden fallen. Die vom reducir-

ten Quecksilber abgegossene Flüssigkeit, so wie das Waschwasser, müssen in ein Glas gegossen werden. Oft senken sich aus ihnen Spuren von reducirtem Quecksilber, die in der Flüssigkeit suspendirt geblieben waren; diese werden dann noch sorgfältig zu der Hauptmasse des Quecksilbers hinzugefügt.

Wenn die Gefäfse, in welchen die Reduction des Quecksilbers vermittelst Zinnchlorür geschieht, nicht ganz rein sind, sondern auf der inneren Seite einen höchst geringen, unsichtbaren Ueberzug von Fett haben, so erhält man bei der Reduction nicht metallisch aussehende Quecksilberkügelchen. Da dies bei Glasgefäfsen in den Laboratorien sehr häufig stattfinden kann, so ist es gut, dieselben vermittelst einiger Tropfen Kalilösung von allem Fett zu reinigen.

Ist Quecksilber in einer verdünnten Auflösung enthalten, so macht man diese mit Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt dann eine, durch Chlorwasserstoffsäure klar gemachte Auflösung von Zinnchlorür hinzu; darauf kocht man das Ganze wenige Minuten. In diesem Falle geht das reducirte Quecksilber selten zu grofsen Kugeln zusammen und bildet nur einen schwarzen Niederschlag. Man trennt die klare Flüssigkeit vom Quecksilber, übergiefst dies mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und erwärmt es damit; es bilden sich dann gewöhnlich sogleich grofse Quecksilberkugeln.

Man muss den schwarzen Niederschlag nicht über 24 Stunden stehen lassen, denn später erhält man durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure keine grofsen Quecksilberkugeln. Eine kleine Quantität vom entstandenen Zinnoxyd, das mit dem Quecksilber zugleich niederfällt, bewirkt es vorzüglich, dass in einer verdünnten Flüssigkeit nicht sogleich grofse Kugeln entstehen; es wird diese zwar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, doch wenn man das Ganze zu lange hat stehen lassen, so ist dies schwer möglich.

Die Bestimmung des Quecksilbers auf diese Weise wird unsicher, wenn in der Flüssigkeit Salpetersäure enthalten ist. Es ist dann nöthig, dass man die Auflösung nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und durch Erhitzen concentrirt. Die Salpetersäure wird dadurch zerstört, während das Chlor der Chlorwasserstoffsäure frei wird und sich verflüchtigt. So lange daher bei einem neuen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur erwärmten Auflösung sich ein Chlorgeruch zeigt, muss das Hinzusetzen der Säure wiederholt werden. Hierauf giefst man eine Auflö-

sung von Zinnchlorür zur Flüssigkeit, und verfährt dann so, wie es eben beschrieben worden ist.

Wenn eine zu untersuchende feste Quecksilberverbindung Salpetersäure enthält, so ist es leicht, diese durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu zerstören; befindet sich aber eine bedeutende Menge von Salpetersäure in einer Auflösung, in welcher Quecksilber quantitativ bestimmt werden soll, so erhält man, selbst bei grofser Vorsicht, die richtige Menge des Quecksilbers sehr schwer. Es ist in diesem Falle besser, aus der Auflösung vermittelst Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als Schwefelquecksilber zu fällen, und aus der Menge desselben die des Quecksilbers zu bestimmen, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Will man phosphorichte Säure, oder die Säure, die durch's Zerfliefsen des Phosphors entsteht, zur Reduction des Quecksilbers anwenden, so verfährt man beinahe eben so, wie beim Gebrauche des Zinnchlorürs; man erhält hiermit leichter grofse Quecksilberkugeln. Auch kann man bei einer salpetersäurehaltigen Flüssigkeit die phosphorichte Säure sogleich anwenden, wenn nur ein hinlängliches Uebermaafs derselben hinzugesetzt wird; denn von der phosphorichten Säure wird die Salpetersäure besser in der Hitze zerstört, als von der Chlorwasserstoffsäure. Auch aus diesem Grunde würde die Anwendung der phosphorichten Säure der des Zinnchlorürs vorzuziehen sein, wenn man sich diese Säure nur eben so leicht und so wohlfeil wie das Zinnchlorür, in grofsen Quantitäten verschaffen könnte.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers als Metall ist ein geringer Verlust, der bei gröfseren Mengen oft beinahe ein Procent betragen kann, nicht zu vermeiden. Eine bessere Methode, das Quecksilber in Auflösungen zu bestimmen, ist, es in Quecksilberchlorür zu verwandeln, das auf einem gewogenen Filtrum getrocknet, und dann seinem Gewichte nach sehr genau bestimmt werden kann.

Die Fällung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür geschieht am besten durch ameisensaures Kali oder Natron, wobei noch der Vortheil stattfindet, dass die Gegenwart von Salpetersäure bei der Fällung nicht hinderlich ist. Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung, so löst man sie in Königswasser; ist es in einer salpetersauren Auflösung als Oxyd enthalten, so setzt man zu derselben Chlorwasserstoffsäure hinzu, und sättigt in beiden Fällen die Auflösung mit einer Auflösung von Kali-

hydrat, doch so, dass dieselbe noch ein wenig sauer bleibt. Man fügt sodann eine Auflösung von ameisensaurem Kali oder Natron hinzu, und setzt das Ganze einige Tage hindurch einer Temperatur von 60 bis 80° C. aus, bei welcher, nach v. Bonsdorff, das Quecksilber sich vollständig als Chlorür ausscheidet. Man muss sich hüten, die Temperatur über 80° C. zu erhöhen, weil bei der Kochhitze des Wassers das Quecksilberoxyd zu Metall reducirt werden würde. Wohl aber, und dies ist sicherer, kann man eine etwas niedrigere Temperatur anwenden, etwa von 50 bis 60° C., nur dauert dann die vollkommene Ausscheidung des Quecksilberchlorürs etwas länger.

Das erhaltene Chlorür wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und die abfiltrirte Flüssigkeit wiederum einen Tag hindurch der erwähnten Temperatur ausgesetzt, nachdem man von Neuem etwas ameisensaures Alkali hinzugefügt hat. Oft scheidet sich noch etwas Chlorür ab, das der gröfseren, früher erhaltenen Menge hinzugefügt wird. Man darf dasselbe nicht eher trocknen, als bis man sich überzeugt hat, dass aus der getrennten Flüssigkeit sich kein Chlorür mehr absetzt. Um vollständig von der gänzlichen Fällung des Quecksilbers überzeugt zu sein, kann man endlich die Flüssigkeit durch etwas Schwefelwasserstoffwasser noch auf einen kleinen Gehalt an Quecksilber prüfen. — Das Chlorür wird bei sehr gelinder Wärme getrocknet, bis sein Gewicht nicht mehr abnimmt.

Ist das Quecksilber als Oxyd oder als Chlorid in einer Auflösung enthalten, so kann man sehr gut die Menge desselben als Schwefelquecksilber bestimmen, indem man Schwefelwasserstoffgas langsam durch dieselbe strömen lässt. Die Fällung wird erst nach längerem Strömen des Gases vollkommen schwarz; im Anfange ist dieselbe weifs, oder schmutzig gefärbt. Enthält die Auflösung überschüssigen Schwefelwasserstoff, so kann man das gefällte Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filtrum filtriren. Es kann im Wasserbade bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet, und dann seinem Gewichte nach bestimmt werden.

Man erhält durch die Bestimmung des Quecksilbers als Schwefelquecksilber ein sehr gutes Resultat, da dasselbe sich an der Luft durch Oxydation nicht verändert, und im Allgemeinen kann diese Methode der vermittelst der Reduction durch Zinnchlorür, besonders von Ungeübteren, vorgezogen werden. In manchen Fällen indessen kann das erhaltene Resultat ungenau

sein. Ist in der Auflösung Eisenoxyd enthalten gewesen, so wird das Schwefelquecksilber mit Schwefel gemengt erhalten; eben so, wenn sehr viel Salpetersäure zugegen gewesen ist. Auch wenn die Auflösung das Quecksilber als Oxydul enthält, kann es nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden, weil sich das dem Oxydul entsprechende Schwefelquecksilber sehr leicht in gewöhnliches Schwefelquecksilber und in Quecksilber schon bei sehr wenig erhöhter Temperatur zersetzen kann. Da aber das regulinische Quecksilber schon bei sehr gelinder Hitze merklich flüchtig ist, so verliert der Niederschlag beim Trocknen immer an Gewicht, wenn auch nur eine gelinde Wärme dazu angewendet wird.

Hat man das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt, und weifs nicht mit Sicherheit, ob es rein sei, und die richtige Zusammensetzung habe, so muss dasselbe noch ferner untersucht werden.

Die beste Methode, welche man dann befolgen kann, ist folgende: Man sammelt das Schwefelquecksilber auf einem kleinen Filtrum von nicht zu dickem Papier, und bringt es nach dem Aussüfsen noch feucht mit dem Filtrum in eine Flasche, die mit einem gläsernen Stöpsel verschlossen werden kann. In derselben übergiefst man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so dass ungefähr die Flasche bis zum zwölften Theile ihres Volumens damit angefüllt ist, und leitet dann entweder einen langsamen Strom von Chlorgas durch dieselbe, oder setzt nach und nach chlorsaures Kali hinzu. Es bildet sich Quecksilberchlorid, das von der Flüssigkeit aufgelöst wird, während ein Theil des Schwefels sich in Schwefelsäure verwandelt, ein anderer aber ungelöst bleibt, der sich erst nach sehr langer Zeit durch fernere Einwirkung des Chlors auflösen würde. Wenn der abgeschiedene Schwefel eine rein gelbe Farbe angenommen hat, setzt man das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme so lange aus, bis das freie Chlor verschwunden ist. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit vom Schwefel ab, süfst diesen aus, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit das Quecksilber entweder durch Reduction mit Zinnchlorür, phosphorichter Säure oder ameisensaurem Alkali, oder fällt es noch einmal als Schwefelquecksilber.

Eine andere Methode, im Schwefelquecksilber das Quecksilber auf trockenem Wege zu bestimmen, wird weiter unten erwähnt werden.

Auch aus neutralen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten kann man das Quecksilber vollständig, aber nur in der Kälte, durch Schwefelammonium fällen, ohne dass durch ein Uebermaafs des Fällungsmittels Schwefelquecksilber aufgelöst wird. Die Fällung kann mit reinem Wasser ausgesüfst werden. Es ist indessen gut, das auf diese Weise erhaltene Schwefelquecksilber auf die eben beschriebene Weise in Quecksilberchlorid zu verwandeln; denn aus dem Gewichte des Schwefelquecksilbers den Gehalt des Quecksilbers zu berechnen, giebt in diesem Falle ein weniger genaues Resultat.

Durch Reduction auf nassem Wege oder durch Schwefelwasserstoffgas bestimmt man die Menge des Quecksilbers in einer zu untersuchenden Substanz besser als durch andere Methoden, welche oft nur unvollkommen ihren Zweck erfüllen. Das Oxyd kann z. B. aus Auflösungen durch Alkalien nicht ganz vollständig gefällt werden, weil es im Wasser nicht vollkommen unlöslich ist.

Man bestimmt indessen oft die Menge des Quecksilbers in einer Substanz, indem man es von den anderen Bestandtheilen abdestillirt. Diese Methode erfordert indessen viele Vorsicht, und giebt nur bei der gröfsten Behutsamkeit so genaue Resultate, wie die Reduction auf nassem Wege. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die quecksilberhaltige Substanz wird in einer kleinen Retorte gewogen, und dann, wenn das Quecksilber darin als Oxyd, oder als Sauerstoffsalz, oder als Schwefelmetall enthalten ist, mit kohlensaurem Alkali oder mit reiner Kalkerde gemengt. Das Alkali greift das Glas zu sehr an, weshalb Kalk vorzuziehen ist; am besten ist es aber, Kalk und Alkali gemeinschaftlich anzuwenden, doch hängt die Wahl zum Theil auch davon ab, ob noch andere Bestandtheile im Rückstande quantitativ bestimmt werden sollen. Man zieht darauf den Hals der Retorte zu einer feinen Röhre aus, die indessen nicht zu dünn sein darf; dann leitet man ihn in eine kleine Vorlage, die so viel Wasser enthält, dass die Mündung des Retortenhalses dicht über die Oberfläche desselben reicht. Würde man den Retortenhals etwas unter Wasser bringen, so könnte dies leicht in die Retorte steigen, wenn die Hitze beim Destilliren auch nur auf einen Augenblick gemildert würde. Ist die Retorte sehr klein, so kann die Destillation über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; besser ist es indessen, einen kleinen Ofen anzuwenden, doch muss man dann Sorge tragen, keine so starke Hitze zu geben, dass das Glas weich wird oder gar schmilzt.

Das destillirte Quecksilber sammelt sich auf dem Boden der Vorlage unter dem Wasser. Hat man während der Operation die Vorlage auch noch von aufsen kalt erhalten, so braucht man nicht zu befürchten, dass eine wägbare Menge Quecksilber als Dampf verflüchtigt sei. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte bei der Kugel ab, und spült die Quecksilberkügelchen, die noch im Retortenhalse sitzen, mit Wasser in die Vorlage. Das Quecksilber wird darauf an der Luft getrocknet und gewogen.

War die Quecksilberverbindung sehr flüchtig, enthielt sie z. B. Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür, so ereignet es sich fast immer, dass durch die Hitze ein Theil davon verflüchtigt wird, ehe noch die alkalische Substanz die Zersetzung bewirken konnte, besonders wenn sie nur unvollkommen damit gemengt war. In diesen Fällen ist es gut, die quecksilberhaltige Substanz, wenn sie mit dem Alkali gemengt ist, mit Wasser etwas zu befeuchten und etwas stehen zu lassen. Es entsteht dadurch eine Zersetzung, und Quecksilberoxyd scheidet sich aus; dieses wird schon durch die Hitze allein in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Man braucht das Verflüchtigen nicht zu befürchten, wenn das Quecksilber als Oxyd oder als Schwefelmetall in der Substanz enthalten ist.

Es ist bemerkenswerth, dass man oft auf diese Weise dem Gewichte nach ein wenig Quecksilber mehr erhält, als man erhalten sollte.

Wenn die Quecksilberverbindung sehr flüchtig ist, ist es besser, den Apparat etwas zu verändern. Man mengt die gewogene Menge der Verbindung mit kohlensaurer Kalkerde, oder reiner Kalkerde, mit oder ohne Zusatz von Alkali, und thut sie in eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase, die von der Länge eines Fufses sein kann, und die an dem einen Ende zugeschmolzen worden ist. In diese muss zuerst eine einen Zoll lange Schicht von kohlensaurer Kalkerde gebracht worden sein, und auf diese bringt man das Gemenge und bedeckt es mit einer Schicht von Kalkerde oder kohlensaurer Kalkerde, die einen oder einige Zoll betragen kann. Am vorderen Ende zieht man die Röhre aus und biegt das ausgezogene Ende in einem stumpfen Winkel. Man legt darauf die Röhre in einen sogenannten Verbrennungsofen, wie er bei organischen Analysen angewandt, und in einer späteren Abtheilung dieses Werkes beschrieben werden wird, und bringt den gebogenen Theil

der ausgezogenen Röhre in eine Flasche mit enger Mündung, die Wasser enthält, so dass die Mündung der Röhre bis dicht über die Oberfläche des Wassers reicht. Durch glühende Kohlen erhitzt man zuerst die Kalkschicht, die vor dem Gemenge liegt, bis zum Glühen; darauf vorsichtig das Gemenge, und endlich den hinteren Theil der Röhre, so dass diese vollständig in ihrer ganzen Länge ins Glühen kommt. Entweicht ein Theil der Quecksilberverbindung unzersetzt, so wird er zersetzt, indem er durch die glühende Kalkerdeschicht streicht. Das Quecksilber destillirt vollständig über, wenn die Kohlensäure aus der hinteren Schicht, wo kohlensaure Kalkerde liegt, sich entwickelt. Um die Menge der Kohlensäure zu vermehren, kann man diese kohlensaure Kalkerde mit zweifach-kohlensaurem Natron mengen. Um ferner zu verhindern, dass etwas Kalkerde mit dem flüchtigen Quecksilber fortgerissen wird, kann man am vorderen Theile vor die Kalkerde einen lockeren Pfropfen von Asbest anbringen; nur muss man dafür sorgen, dass auch dieser zum Glühen gebracht werde.

Die Vorsichtsmaafsregeln, die man hierbei zu nehmen hat, sind denen ganz ähnlich, die man bei Untersuchungen organischer Körper anwenden muss, von denen später die Rede sein wird.

Auf diese Weise kann auch das Quecksilber im Schwefelquecksilber bestimmt werden, wenn man dasselbe nicht aus dem Gewichte des Schwefelmetalls berechnen will.

Ist das Quecksilber in einer metallischen Verbindung mit nicht flüchtigen Metallen vereinigt, so kann man die Menge desselben oft genau dadurch finden, dass man diese Legirung glüht, wodurch das Quecksilber verflüchtigt wird, während die feuerbeständigen Metalle zurückbleiben, deren Menge man dann bestimmt, und die des Quecksilbers durch den Verlust findet. Werden die zurückbleibenden Metalle beim Zutritt der Luft nicht oxydirt, so kann das Glühen in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen; werden sie indessen bei erhöhter Temperatur, beim Zutritt der Luft, verändert, so muss das Glühen in einer kleinen Retorte geschehen, deren Hals nach Verflüchtigung des Quecksilbers zugeschmolzen wird, während die Retorte noch glüht.

Bestimmung des Quecksilberoxyduls. — Ist dasselbe in einer Auflösung enthalten, so kann es durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt und als Quecksilberchlorür bestimmt

werden. Es ist hierbei nothwendig, dass die Auflösung sehr verdünnt und nicht erhitzt sei, und möglichst wenig freie Salpetersäure enthalte, weil durch diese selbst in der Kälte eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Chlorid verwandelt werden könnte, das aufgelöst bleiben würde.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Silberoxyd. — Vom Silberoxyd trennt man das Quecksilberoxyd vollständig durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch blofs das Silberoxyd gefällt wird. Man vermeidet hierbei einen grofsen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Hat man eine Verbindung von Quecksilberoxydul und Silberoxyd zu untersuchen, so muss das Oxydul in Oxyd verwandelt werden. Dies geschieht in den meisten Fällen dadurch, dass man die trockene Substanz oder die Auflösung derselben mit Salpetersäure heifs digerirt.

In metallischen, oder auch in manchen oxydirten Verbindungen kann durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt werden, wobei das Silber rein zurückbleibt.

Nach Fresenius und Haidlen kann die Trennung des Silbers vom Quecksilber auch durch Cyankalium geschehen. In diesem Falle muss das Quecksilber in der Lösung als Oxyd zugegen sein; ist es als Oxydul zugegen, so muss es zuerst durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd verwandelt werden. Ist die Auflösung sehr sauer, so wird sie durch kohlensaures Alkali beinahe, aber nicht vollständig neutralisirt; man fügt dann Cyankaliumlösung hinzu, bis der entstandene Niederschlag wieder vollständig aufgelöst worden ist. In der Lösung ist jetzt Cyansilber-Cyankalium und Cyanquecksilber-Cyankalium. Man fügt dann Salpetersäure im Ueberschuss hinzu, wodurch beide Doppelverbindungen zerlegt werden, indem alles Cyankalium sich in salpetersaures Kali verwandelt. Das unlösliche Cyansilber wird abgeschieden, während das lösliche Cyanquecksilber aufgelöst bleibt. In der filtrirten Auflösung kann das Quecksilber durch Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber bestimmt werden.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Kupferoxyd. — Vom Kupferoxyd werden die Quecksilberoxyde, nach v. Bonsdorff, auf folgende Weise getrennt: Man setzt zu der Auflösung der Oxyde — war Quecksilberoxydul vorhan-

den, so wird dasselbe durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt — Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Auflösung mit Kali, und fällt das Quecksilber als Chlorür auf die Weise, wie es oben, S. 207, angegeben ist. Aus der vom Quecksilberchlorür getrennten Flüssigkeit fällt man dann das Kupferoxyd durch Kalilösung.

Die Trennung des Kupferoxyds vom Quecksilberoxyd kann vermittelst Cyankaliums auf die Weise geschehen, wie Kupferoxyd vom Cadmiumoxyd durch dieses Mittel geschieden wird. (S. 192).

Sind die Oxyde im trockenen Zustande vorhanden, und nicht noch mit anderen Substanzen verbunden, so kann die Menge des Kupferoxyds in der Mengung sehr leicht gefunden werden, wenn man eine gewogene Quantität derselben in einem Platintiegel glüht, wobei das Kupferoxyd zurückbleibt, das Quecksilberoxyd sich als Quecksilber und Sauerstoff verflüchtigt, und seiner Menge nach aus dem Verluste bestimmt werden kann.

Trennung des Quecksilberoxyds vom Bleioxyd. — Hat man eine trockene Verbindung von Quecksilberoxyd und irgend einem Oxyde des Bleies zu untersuchen, so kann dies auf folgende Weise geschehen: Man übergiefst die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und erwärmt sie damit, wodurch Chlorblei und Quecksilberchlorid gebildet werden. Es entwickelt sich hierbei freies Chlor, wenn ein Superoxyd des Bleies und nicht gewöhnliches Bleioxyd in der Verbindung enthalten war. Man setzt darauf starken Alkohol hinzu, der das Quecksilberchlorid auflöst, das Chlorblei hingegen ungelöst zurücklässt. Dieses wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, mit Alkohol ausgesüfst, darauf getrocknet und gewogen. Die alkoholische Auflösung des Quecksilberchlorids vermischt man mit Wasser, dunstet den Alkohol bei sehr gelinder Wärme ab, und fällt dann das Quecksilber nach einer von den im Vorhergehenden angegebenen Methoden. — Setzt man zu dem Alkohol etwas Aether, so wird das Chlorblei noch vollständiger, als durch blofsen Alkohol abgeschieden.

Wenn Bleioxyd und Quecksilberoxyd in einer Auflösung mit einer Säure verbunden sind, die durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden werden kann, so kann diese Methode ebenfalls angewandt werden. Man versetzt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure, dampft die Auflösung bei sehr gelinder Wärme ab, und behandelt den Rückstand mit Alkohol.

Eine andere Methode, das Blei- vom Quecksilberoxyd zu

scheiden, ist die, dass man zu der concentrirten Auflösung beider Oxyde Schwefelsäure setzt, wodurch schwefelsaures Bleioxyd ausgeschieden wird. Die Menge der Schwefelsäure darf nicht zu gering sein, weil sonst, durch Zusatz von Wasser, gelbes basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd entsteht, das sich durch sehr verdünnte Schwefelsäure nicht auflöst. Hat sich dasselbe gebildet, so giefst man die darüberstehende Flüssigkeit ab, und erwärmt den Rückstand mit etwas Schwefelsäure, die nur mit 3 bis 5 Theilen Wasser verdünnt ist, worauf man Wasser hinzufügen kann. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit Wasser ausgesüfst, zu welchem etwas verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt worden ist.

Auch durch Cyankalium kann das Quecksilberoxyd vom Bleioxyd getrennt werden. Man bewerkstelligt dies auf ähnliche Weise, wie die Scheidung des Bleioxyds vom Cadmiumoxyd (S. 173). Bei der Behandlung mit Cyankalium wird das Bleioxyd abgeschieden, während das Quecksilberoxyd als Cyanquecksilber-Cyankalium aufgelöst wird, aus welcher Lösung es durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber gefällt werden kann.

Noch eine andere Weise, das Quecksilber- vom Bleioxyd zu trennen, wird weiter unten erwähnt werden.

Durch Kalihydratlösung ist es nicht möglich, das Quecksilberoxyd vom Bleioxyd zu trennen, auch wenn das Ganze wiederholt gekocht wird. Es bleibt nicht nur ein gröfserer Gehalt von Bleioxyd im Quecksilberoxyd, als im Kupferoxyd, wenn dies durch Kalilösung vom Bleioxyd getrennt werden soll (S. 191), sondern es löst sich auch das Quecksilberoxyd in nicht ganz unbedeutender Menge beim Auswaschen auf, und schlägt sich in der alkalischen Auflösung des Bleioxyds wieder nieder, so dass das abfiltrirte Quecksilberoxyd stark bleioxydhaltig, und die alkalische Auflösung des Bleioxyds quecksilberoxydhaltig ist.

Trennung der Quecksilberoxyde vom Wismuthoxyd. — Da das Wismuthoxyd durch Zinnchlorür und phosphorichte Säure nicht reducirt wird, so könnte man auf diese Weise in der zu analysirenden Substanz das Quecksilberoxyd bestimmen. Phosphorichte Säure ist in diesen Fällen dem Zinnchlorür vorzuziehen, weil man aus der vom reducirten Quecksilber getrennten Flüssigkeit das Wismuthoxyd durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und dann auf eine Weise bestimmen kann, die im Vorhergehenden angegeben ist. Es kann

die Trennung auch durch Cyankalium auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die des Quecksilberoxyds vom Bleioxyd.

Trennung des Quecksilberoxyds vom Cadmiumoxyd. — Man kann diese Trennung ebenfalls durch Reduction des Quecksilberoxyds durch Zinnchlorür oder phosphorichte Säure oder auch durch ameisensaures Alkali bewirken, durch welches letztere das Cadmiumoxyd wie das Kupferoxyd vom Quecksilberoxyd getrennt wird. (S. 213).

Nach Fresenius und Haidlen wird die Trennung beider Oxyde auch durch Cyankalium erreicht. Man versetzt die Auflösung mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, fügt sehr verdünnte Salpetersäure im Ueberschuss hinzu und kocht. Das Cyanquecksilber wird nicht zersetzt, das Cyankalium und Cyancadmium verwandeln sich in salpetersaure Salze. Nachdem die Cyanwasserstoffsäure vollständig verjagt ist, fällt man das Cadmiumoxyd durch kohlensaures Kali, und in der abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas.

Trennung der Quecksilberoxyde von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, von den Erden und den Alkalien. — Es ist schon oben, S. 208, angeführt worden, dass man das Quecksilber aus seinen Auflösungen, es mag darin als Oxyd, als Oxydul, als Chlor- oder als Cyanquecksilber enthalten sein, vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber fällen kann. Da es nun auch hierdurch aus seinen sauren Auflösungen vollständig ausgeschieden werden kann, so kann es von den genannten Oxyden, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht fallen, durch dasselbe vollständig getrennt werden.

Das Schwefelquecksilber kann, wie oben, S. 208, angeführt worden, seinem Gewichte nach bestimmt, und das des Quecksilbers daraus mit Genauigkeit berechnet werden, wenn in der Auflösung nicht Quecksilberoxydul, oder in der Quecksilberoxydauflösung nicht Eisenoxyd, sehr viel Salpetersäure oder andere Substanzen zugegen sind, die neben Schwefelquecksilber freien Schwefel absondern. — Aus der vom Schwefelquecksilber getrennten Flüssigkeit werden die darin enthaltenen Oxyde gefällt, wobei nur zu bemerken ist, dass in derselben das Eisen als Oxydul vorhanden ist.

Trennung des Quecksilberoxyds von nicht flüch-

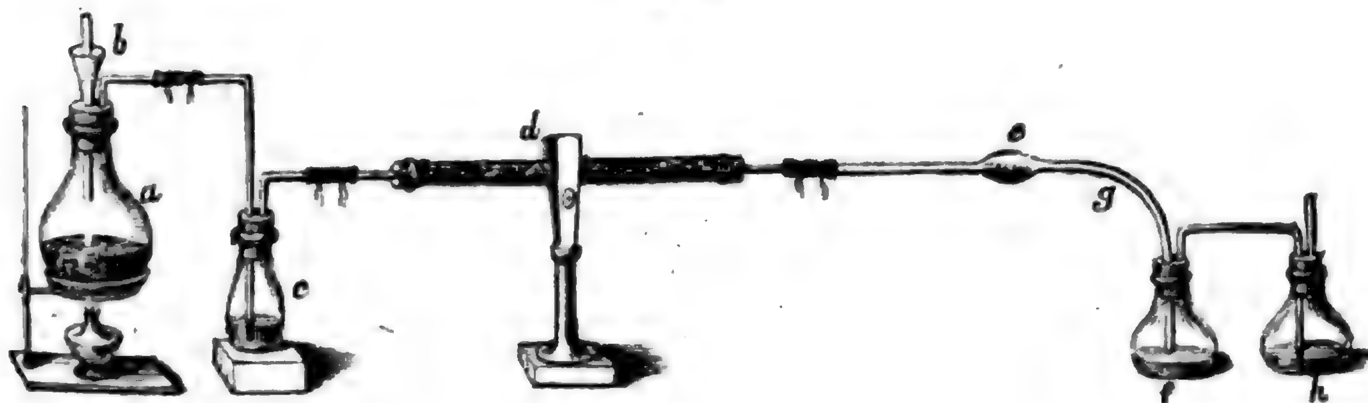
tigen Oxyden. — Das Quecksilber kann von allen nicht flüchtigen Oxyden leicht geschieden werden, wenn, wie schon oben erwähnt worden, die Mengung derselben erhitzt wird, wodurch das Quecksilberoxyd als Quecksilber und Sauerstoffgas entweicht. — Sind die Oxyde als Salze im aufgelösten Zustande in Flüssigkeiten enthalten, so könnte man sie durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle fällen, und diese im getrockneten Zustande ebenfalls in einem kleinen Porcellantiegel erhitzen, wodurch Schwefelquecksilber entweichen, und die anderen Schwefelmetalle zurückbleiben würden. Man würde dadurch aber das Quecksilber des Oxyds und das Schwefelquecksilber nicht unmittelbar erhalten. Will man dies erreichen, so muss das Erhitzen in einer kleinen Retorte geschehen, aber auch dann ist die genaue Bestimmung des Quecksilbers sehr schwer.

Besser verfährt man daher, wenn man die Schwefelmetalle durch Chlorgas in Chlormetalle und in Chlorschwefel verwandelt, und das Quecksilberchlorid vom nicht flüchtigen Chlormetall abtreibt.

Um dies zu bewirken, werden die erhaltenen Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und schnell ausgesüfst, darauf vorsichtig bei gelinder Wärme getrocknet und gewogen. Noch besser ist es, die Schwefelmetalle zuerst nicht zu erwärmen, sondern mit dem Filtrum über Schwefelsäure, am besten im luftleeren Raume, zu trocknen; hat man sie auf diese Weise vollkommen getrocknet, so erwärmt man sie sehr gelinde, um sie wägen zu können. Hierdurch verhindert man die Oxydirung einer geringen Menge der Schwefelmetalle, die sonst oft nicht zu vermeiden ist, wenn gewisse Schwefelmetalle im feuchten Zustande beim Zutritt der Luft getrocknet werden.

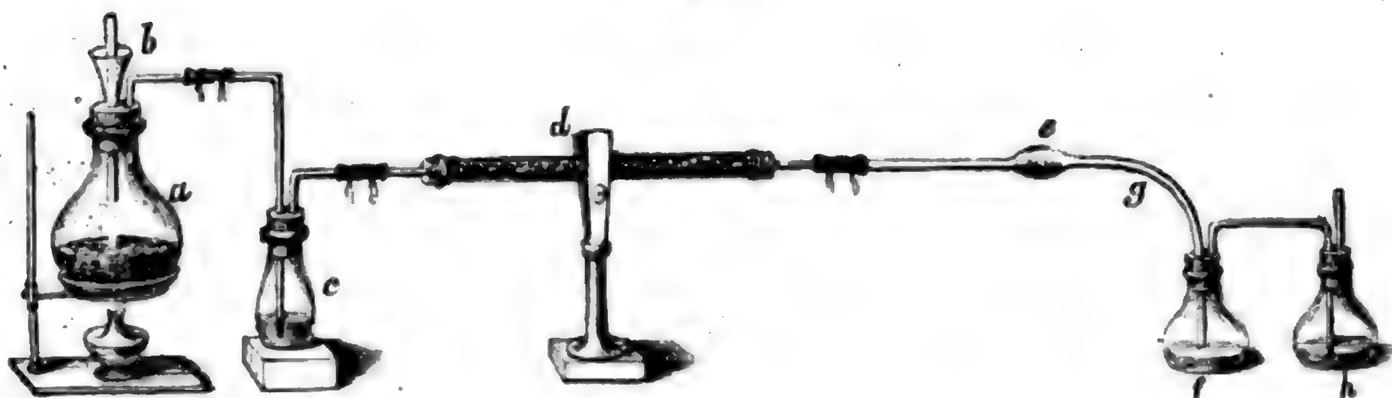
Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in eine kleine Glaskugel *e*, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, die mit der Fahne ei-

Fig. 8.



ner Feder sorgfältig gereinigt werden. Die Glaskugel ist leer gewogen worden; man wägt sie mit den Schwefelmetallen noch

Fig. 9.




einmal, und erfährt dadurch die Menge, welche zu dem Versuche angewandt wird. Die Röhre *g* der Glaskugel *e* wird sorgfältig über der Spirituslampe in einem rechten oder etwas stumpfen Winkel gebogen, und das umgebogene Ende in eine Flasche *f* gebracht, die Wasser enthält. Die Mündung der Röhre *g* muss bis einige Linien unter die Oberfläche des Wassers reichen. Man kann aber auch noch eine zweite Flasche *h*, die ebenfalls Wasser enthält, damit verbinden; dann muss der Schenkel *g* dicht über der Oberfläche des Wassers in der Flasche *f* endigen.

Man entwickelt nun Chlor aus einer Flasche *a*, die ein Gemenge von Chlornatrium und Braunstein enthält, zu welchem durch den Trichter *b*, in welchem ein Glasstab steht, concentrirte Schwefelsäure, die mit ungefähr einem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden ist, nach und nach gegossen wird, bis ein regelmäfsiger langsamer Strom von Chlorgas sich dadurch entwickelt. Zwischen dem Glasstabe und dem Trichter bleibt durch Adhäsion so viel Schwefelsäure, dass keine Luft hindurchgeht, und ein sogenannter Sicherheitstrichter ganz entbehrt werden kann. — Das sich entwickelnde Chlorgas wird durch die concentrirte Schwefelsäure in der Flasche *c*, und durch das Chlorcalcium in der Röhre *d* von aller Feuchtigkeit vollkommen getrocknet.

Wenn der ganze Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr mäfsig. Es entwickelt sich zuerst Chlorschwefel, der in die Flasche hinabfliefst und durch das Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet. Die Metalle verbinden sich ebenfalls mit dem Chlor, und das flüchtige Quecksilberchlorid kann vollständig durch blofse Erwärmung vom nicht flüchtigen Chlormetall getrennt werden.

Nicht weit von dem rechten Winkel der Glasröhre setzen sich spiefsige Krystalle an, die aus Quecksilberchlorid bestehen und eine Glasröhre von sehr geringem Durchmesser bald verstopfen würden; man sucht sie durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter von der Kugel *e* abzutreiben, und hört, wenn sich keine neue Krystalle mehr sublimiren, mit der Erwärmung der Glaskugel *e* auf.

Nach dem völligen Erkalten derselben schneidet man mit einer Feile den Theil der Glasröhre ab, in welchem sich sublimirte Krystalle befinden; diese spült man dann mit Wasser in die Flasche, und löst sie in der darin befindlichen Flüssigkeit auf. Darauf verschliefst man die Flasche mit dem Stöpsel und stellt sie an einen mäfsig erwärmten Ort; nach dem Erkalten wird der ungelöste Schwefel von der Flüssigkeit abfiltrirt. Wenn man das Chlorgas sehr lange entwickelt hat, so ist manchmal aller Schwefel aufgelöst und in Schwefelsäure verwandelt worden. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit wird, wenn sie nach freiem Chlor riecht, so lange beim Zutritt der Luft erwärmt, bis sie geruchlos ist; darauf fällt man aus ihr das Quecksilber nach einer der oben angeführten Methoden.

In der Kugel *e* sind die nicht flüchtigen Chlormetalle enthalten. Man kann in den meisten Fällen schon aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Metall berechnen, wenn man nach dem Versuche die Kugel *e* schnell wägt, das Chlormetall in Wasser auflöst, und sodann die getrocknete Kugel wiederum wägt.

Auf diese Weise lassen sich Silberoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd vom Quecksilberoxyd scheiden, wenn man die Auflösung dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt hat. Besonders kann das Bleioxyd auf diese Weise besser vom Quecksilberoxyd getrennt werden, als durch Schwefelsäure. Hat man die Oxyde durch Schwefelwasserstoffgas aus der Auflösung gefällt, so braucht man die erhaltenen Schwefelmetalle nicht im luftleeren Raume zu trocknen, sondern es kann dies beim Zutritt der Luft geschehen, weil Schwefelblei und Schwefelquecksilber sich nicht an der Luft oxydiren. Man muss bei der Zersetzung des Schwefelbleies durch Chlorgas darauf sehen, dass die Kugel *e* nur sehr gelinde erwärmt wird, weil durch zu starke Hitze etwas Chlorblei mit dem Quecksilberchlorid verflüchtigt werden könnte. Aus dem Gewichte des erhaltenen Chlorbleies kann man die Menge des Bleioxyds genauer als auf andere Weise be-

stimmen. — Chlorblei und Chlorsilber lassen sich, weil sie im geschmolzenen Zustande in der Glaskugel zurückbleiben, schwer aus derselben herausnehmen. Es geht auf die Weise, dass man ein Stückchen Zink und darauf etwas Wasser auf das geschmolzene Chlormetall bringt, wodurch die Chlormetalle in regulinische Metalle verwandelt werden, welche im nicht geschmolzenen Zustande aus der Glaskugel herausgebracht werden können. Es ist dies dann zu empfehlen, wenn man das Gewicht des Chlormetalls dadurch bestimmen will, dass man dasselbe mit der Glaskugel wägt, und diese darauf allein.

Hat man Kupferoxyd vom Quecksilberoxyd auf diese Weise getrennt, so kann man aus dem Gewichte des Chlorkupfers in der Kugel *e* nicht den Gehalt an Kupferoxyd berechnen, weil das erhaltene Chlorkupfer eine Mengung von Kupferchlorür und Kupferchlorid nach unbestimmten Verhältnissen ist. Je gröfser die Hitze beim Erwärmen der Kugel gewesen war, desto gröfser ist die Menge des Kupferchlorürs. Man taucht deshalb die Kugel *e* in Wasser, welches Salpetersäure enthält, wodurch das Ganze aufgelöst wird und aus der Auflösung durch Kalilösung als Kupferoxyd gefällt werden kann.

Die Oxyde des Eisens und des Wismuths lassen sich nicht auf diese Weise vom Quecksilberoxyd trennen, weil die Chlorverbindungen jener Metalle flüchtig sind.

Bestimmung der Mengen von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul, wenn diese zusammen vorkommen. — Sind in einer Auflösung Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd zugleich enthalten, und sollen die Mengen von beiden bestimmt werden, so setzt man zu der Flüssigkeit, die aber, vorzüglich wenn sie sauer ist, mit vielem Wasser verdünnt werden muss, Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür gefällt wird. Man filtrirt dieses auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es bei höchst gelinder Wärme so lange, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt, wägt es, und berechnet daraus die Menge des Quecksilberoxyduls. Aus der vom Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das in derselben vorhandene Quecksilberoxyd nach einer der Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, und berechnet aus dem erhaltenen Quecksilber die Menge des in der Auflösung enthaltenen Quecksilberoxyds.

Beim Fällen des Quecksilberchlorürs muss man die Vorsicht beobachten, die Flüssigkeit, vorzüglich wenn sie Salpetersäure

enthält, mit sehr vielem Wasser zu verdünnen, weil sonst eine geringe Menge von Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid umgewandelt werden könnte. Man muss ferner das erhaltene Quecksilberchlorür nicht sogleich, sondern erst nach einer Weile filtriren; vorzüglich aber muss man die Anwendung der Wärme vermeiden, weil dann nicht nur schon Chlorwasserstoffsäure allein etwas Quecksilberchlorür unter Abscheidung von regulinischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umwandeln kann, sondern bei Anwesenheit von Salpetersäure die ganze Menge des gefällten Quecksilberchlorürs aufgelöst werden könnte.

Ist die Substanz, welche Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd enthält, unlöslich im Wasser, so behandelt man sie in der Kälte mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wodurch in den meisten Fällen das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür ungelöst zurückbleibt, während das Oxyd als Quecksilberchlorid aufgelöst wird, aus welcher Auflösung man das Quecksilber bestimmt. Enthält hingegen die im Wasser unlösliche Substanz Salpetersäure, so ist es gut, dieselbe erst in sehr verdünnter Salpetersäure aufzulösen, und dann zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure zu setzen; denn würde man diese Säure, wenn auch im verdünnten Zustande, zu der unlöslichen salpetersäurehaltigen Substanz setzen, so könnte dadurch etwas Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorid aufgelöst werden.

Die festen Substanzen, die Quecksilberoxydul enthalten, können auch mit fein zerriebenem Chlornatrium innig gemengt, dann mit Wasser erst befeuchtet, und darauf mit mehr Wasser behandelt werden. Es bleibt Quecksilberchlorür dadurch ungelöst. Ist die feste Quecksilberoxydulverbindung eine basische, so ist das zurückbleibende Quecksilberchlorür nicht weifs; in diesem Falle müssen geringe Mengen von freier Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Durch dieses modificirte Verfahren vermeidet man am besten eine Umwandlung einer geringen Menge des Oxyduls in Oxyd.

---

## XXX. Rhodium.

Bestimmung des Rhodiums. — Das Rhodium, wenn es als Oxyd oder als Chlorid in einer Auflösung enthalten ist,

wird, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 454.), am besten auf die Weise bestimmt, dass man die Auflösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, die Flüssigkeit eintrocknet, und die trockene Masse in einem Platintiegel glüht, oder auch nur stark erhitzt. Nach Auflösung derselben bleibt Rhodiumoxyd zurück, welches man auf ein Filtrum bringt, und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, und dann mit Wasser wäscht; darauf wird es mit dem Filtrum geglüht und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird gewogen. Diese Reduction durch Wasserstoffgas kann in einem Porcellantiegel auf dieselbe Weise, wie die des Kobaltoxyds, geschehen, welche S. 141 beschrieben worden ist. Sie wird so leicht bewirkt, dass es kaum nothwendig ist, Wärme dabei anzuwenden.

Man kann auch das Oxyd, ehe man es mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, der Reduction mit Wasserstoffgas unterwerfen, und darauf das Metall mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser auswaschen, um es von jeder alkalischen Beimengung zu trennen, worauf man es sodann wieder in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht.

Es ist schwer, das Rhodium in seinen Auflösungen von anderen Metallen zu scheiden, da es durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig, sondern nur gröfstentheils gefällt wird. In der Natur kommt es mit nur wenigen von den Substanzen, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, verbunden vor; es ist daher nicht durchaus nöthig, hier anzugeben, wie es von allen getrennt wird. — Das Rhodium findet sich nur in den Platinerzen; wie es von den Metallen derselben zu trennen ist, wird weiter unten beim Platin gezeigt werden.

Trennung des Rhodiums von mehreren anderen Metallen. — Da das metallische Rhodium selbst in Königswasser unlöslich ist, so könnte man es durch einfache Säuren von anderen Metallen trennen; doch in Legirungen ist das Rhodium sehr oft in einem solchen Zustande, dass es selbst von einfachen Säuren zugleich mit den anderen Metallen aufgelöst wird, und in manchen Fällen wieder verhindert, dass diese vollständig dadurch aufgelöst werden.

Um das Rhodium leicht aufzulösen, bedient man sich, nach Berzelius (Poggendorff's Annal., Bd. XIII. S. 452.), des zweifach-schwefelsauren Kali's, mit welchem man es zusammenschmelzt. Das Rhodium wird darin unter Entwicklung von schwef-

lichter Säure gelöst, aber die Lösung geschieht langsam, und erfordert, dass der Platintiegel, während des Schmelzens, mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt werde, damit der Ueberschuss von Säure nicht leicht verrauche. Sobald bei Abnahme des Deckels die Salzmasse an der Oberfläche gesteht und krystallisirt, wird der Tiegel vom Feuer genommen und abgekühlt; dann zieht man das Salz mit kochendem Wasser aus, und behandelt das Ungelöste mit einer neuen Menge von zweifach-schwefelsaurem Kali. Das geschmolzene Salz ist, wenn es wenig Rhodium enthält, roth und durchsichtig; wenn es aber damit fast gesättigt ist, sieht es dunkel und schwarz aus. Nach dem Erkalten ist es dunkel oder hellgelb gefärbt, je nachdem der Metallgehalt desselben mehr oder weniger bedeutend ist. Von kaltem Wasser wird es langsam, hingegen von heifsem leicht aufgelöst; die Lösung ist gelb. — Es ist nothwendig, dass das Schmelzen nicht bei einer gar zu hohen Temperatur geschieht, weil in dieser das entstehende schwefelsaure Rhodiumoxyd zum Theil wieder reducirt werden kann.

So lange sich das Salz noch färbt, muss die Umschmelzung wiederholt werden. Um nicht bei Analysen zu grofse Mengen von zweifach-schwefelsaurem Kali gebrauchen zu müssen, kann man, wenn dasselbe den gröfsten Theil seiner freien Säure verloren hat, abgewogene Mengen von destillirter Schwefelsäure hinzusetzen, das Ganze dann vorsichtig so lange erhitzen, bis das Wasser der Säure verjagt ist, und dann die Schmelzung fortsetzen. Das Ungelöste muss auch hierbei so oft mit neuem Salze umgeschmolzen werden, bis man sich durch die Farblosigkeit des Flusses überzeugt hat, dass das Salz kein Rhodium mehr aufnimmt. — So kann man das Rhodium von Metallen, die vom zweifach-schwefelsauren Kali nicht angegriffen werden, trennen.

Von manchen Metallen, mit denen das Rhodium zusammen vorkommt, kann man dasselbe trennen, indem man die Metalle, mit Chlornatrium gemengt, bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzt. Das dadurch entstandene Natriumrhodiumchlorid ist im Alkohol unauflöslich, während die entsprechenden Salze des Platins, Iridiums, Rutheniums und anderer Metalle im Alkohol auflöslich sind.

Trennung des Rhodiums vom Kupfer. — Ist in einer Auflösung Rhodium und Kupfer enthalten, so trennt man diese, nach Berzelius, auf folgende Weise: Man giefst die

Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet so lange Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Alsdann verschliefst man die Flasche und lässt sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen; das Schwefelkupfer ist dann vollständig, und das Schwefelrhodium gröfstentheils gefällt. Die Flüssigkeit filtrirt man, und erhält noch aus ihr, durch Erwärmung und Abdampfung, Schwefelrhodium, welches zu den anderen Schwefelmetallen hinzugefügt wird. Diese werden dann in noch feuchtem Zustande im Platintiegel geröstet, so lange sich noch etwas schweflichte Säure bildet. Nach beendigter Röstung übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure; die Säure färbt sich grün, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd auflöst, während Rhodiumoxyd ungelöst zurückbleibt. Aus der Auflösung fällt man durch Kaliauflösung das Kupferoxyd.

In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit ist noch etwas Rhodium enthalten. Man erhält es, nachdem die Auflösung durch Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreit worden ist, durch kohlensaures Natron auf die oben beschriebene Weise. Das erhaltene Rhodiumoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas und wägt das metallische Rhodium.

Trennung des Rhodiums vom Eisen. — Das Rhodium kann, aufser mit Kupfer, noch mit Eisen bei Analysen verbunden vorkommen, da man bisweilen das Rhodium in kleinen Mengen mit Stahl legirt hat. Vom Eisen trennt man es, nach Berzelius, auf folgende Weise: Aus der sauren Auflösung fällt man durch Schwefelwasserstoffgas den gröfsten Theil des Rhodiums als Schwefelrhodium; dies röstet man, und verwandelt es dadurch in Rhodiumoxyd. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure versetzt und erhitzt, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert wird. Dieses fällt man durch Ammoniak, wäscht, glüht und wägt es. Das erhaltene Eisenoxyd enthält noch Rhodiumoxyd, und zwar in einem solchen Zustande, dass es mit dem Eisenoxyd von Chlorwasserstoffsäure gelöst wird. Das Eisenoxyd reducirt man durch Wasserstoffgas, und löst das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die zuletzt erwärmt werden muss, auf. Alsdann bleibt die geringe Menge des Rhodiums in einem noch nicht ausgemittelten Zustande zurück, doch verwandelt es sich beim Glühen an offener Luft in Rhodiumoxyd. Man zieht das Gewicht desselben von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet daraus die Menge des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch etwas Rhodium, das man erhält, wenn man die Auflösung mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt, bis zur Trockniss abdampft, den Rückstand erhitzt und mit heifsem Wasser behandelt; es bleibt dann Rhodiumoxyd ungelöst zurück. Die erhaltenen Mengen von Rhodiumoxyd werden vereinigt und mit Wasserstoffgas reducirt.

Wenn eine Rhodiumverbindung mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt worden ist, so wird das schwefelsaure Rhodiumoxyd in Rhodiumchlorid verwandelt, wenn nach dem Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure die Auflösung gekocht wird. Sie wird dadurch rosenroth. Aus dieser kann in der Kälte durch kohlensaure Baryterde kein Rhodiumoxyd gefällt werden, wohl aber Eisenoxyd, wenn dies vorhanden ist, wodurch dieses sich von jenem trennen lassen würde.

Trennung des Rhodiums von den alkalischen Metallen. — Ist Rhodium als Chlorid mit alkalischen Chlormetallen verbunden, so kann die Scheidung des Rhodiums sehr leicht durch Behandlung einer gewogenen Menge der Chlormetalle mit Wasserstoffgas geschehen, in welchem man jene so lange erhitzt, bis das Chlorid des Rhodiums unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas reducirt worden ist, und sich keine weifse Nebel mehr bilden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an das Ende des Apparates hält, wo das Wasserstoffgas ausströmt. Man wägt darauf die reducirte, aus metallischem Rhodium und dem alkalischen Chlorid bestehende Masse, behandelt sie mit Wasser, welches das alkalische Chlorid auflöst, filtrirt das reducirte Rhodium, trocknet es, glüht es in einem Strome von Wasserstoffgas und wägt es. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur Trockniss abgedampft, und das dadurch erhaltene alkalische Chlormetall seinem Gewichte nach bestimmt.

---

## XXXI. Palladium.

Bestimmung des Palladiums. — Das Palladium kann aus seinen Auflösungen, in welchen es gewöhnlich als salpeter-

saures Oxydul oder als Chlorür enthalten ist, nach Wollaston, durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid gefällt werden. Ist in der Auflösung nur wenig Palladium enthalten, so zeigt sich die Fällung durch Quecksilbercyanid nicht sogleich; die Flüssigkeit trübt sich erst nach einer Weile, und giebt einen hellgelben, nach dem Trocknen graugelb werdenden Niederschlag. Dieser wird geglüht; es bleibt metallisches Palladium zurück, dessen Menge bestimmt wird. Beim Glühen läuft zwar das Palladium blau an, doch erhält es dadurch keine wahrnehmbare Gewichtszunahme. — Es ist hierbei nöthig, dass man die Auflösung, wenn sie sauer ist, durch kohlensaures Natron neutralisirt, oder wenigstens der Sättigung sehr nahe bringt.

Wenn Palladium durch Quecksilbercyanid aus einer Auflösung, die Alkohol enthält, gefällt werden soll, so ist es nöthig, sich vorher davon zu überzeugen, dass keine anderen Metalle darin enthalten sind. Denn durch eine Auflösung von Quecksilbercyanid erhält man in Auflösungen einiger anderer Metalle, wie Platin, Gold u. s. w., wenn dieselben Alkohol enthalten, und damit längere Zeit in Berührung gewesen und erwärmt worden sind, Niederschläge, die einige Aehnlichkeit mit dem Niederschlage des Cyanpalladiums haben, und die man für dasselbe halten kann.

Trennung des Palladiums vom Eisen und von anderen Metallen. — Das Palladium lässt sich aus seinen sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch man es von dem Eisen und von anderen Metallen, welche aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, leicht trennen kann. Das entstandene Schwefelpalladium wird durch Rösten in basisch schwefelsaures Palladiumoxyd umgeändert, und dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; man neutralisirt diese Lösung mit kohlensaurem Natron, und fällt aus ihr durch Quecksilbercyanid das Palladium als Cyanpalladium, das geglüht wird.

Von einigen Metallen, namentlich von einigen edlen, kann man das Palladium durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali trennen, durch welches das Palladium, wie das Rhodium, oxydirt und in schwefelsaures Oxydul verwandelt wird. — Auch die Auflöslichkeit des Palladiums in Salpetersäure kann dazu in einigen Fällen benutzt werden, aber gewiss nur mit grosser Vorsicht, da einerseits einige Metalle, die sonst in Salpetersäure unlöslich sind, in Verbindung mit vielem Palladium in ge-

ringer Menge in dieser Säure gelöst werden, andererseits Palladium, wenn es mit grofsen Mengen von Platin verbunden ist, in Salpetersäure unlöslich wird.

Trennung des Palladiums vom Kupfer. — Nach den eben beschriebenen Methoden, vorzüglich aber durch Quecksilbercyanid, lässt sich das Palladium aus Auflösungen von fast allen Metallen, die mit demselben verbunden sein können, trennen, ausgenommen vom Kupfer. Mit diesem kommt es zusammen im rohen Platin vor, und kann davon, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 561.), auf folgende Weise getrennt werden: Man fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung als Schwefelmetalle, und röstet diese noch feucht mit dem Filtrum so lange als sich noch schweflichte Säure entwickelt. Hierdurch verwandeln sie sich in basisch-schwefelsaure Oxyde, die man in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Die Lösung wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf bis zur Trockniss abgedampft; man erhält dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze werden durch Alkohol von 0,833 spec. Gewicht ausgezogen, und das Palladiumsalz, welches darin unlöslich ist, bleibt zurück; es wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Darauf trocknet man es, wägt es und berechnet daraus die Menge des Palladiums. — Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient jedoch den Vorzug, wenn man sehr viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hatte.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche man indessen ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols abgedampft, und die Salzmasse in Wasser aufgelöst; darauf fällt man durch Kalihydratlösung das Kupferoxyd und bestimmt die Menge desselben.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharmacie, B. XIV. S. 16.) kann man Kupfer vom Palladium auch dadurch trennen, dass man zu der gehörig verdünnten salpetersauren Auflösung beider Metalle eine Auflösung von einem ameisensauren Alkali setzt, und das Ganze so lange erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entwickelt wird. Das Palladiumoxydul wird redu-

cirt und als ein graues Pulver, oder oft auch in spiegelglänzenden Blättchen abgeschieden, während das Kupferoxyd aufgelöst bleibt.

Trennung des Palladiums vom Silber. — Sind beide Metalle in einer salpetersauren Auflösung enthalten, so kann, vermittelst Chlorwasserstoffsäure, das Silberoxyd als Chlorsilber gefällt werden.

Trennung des Palladiums von den alkalischen Metallen. — Ist Palladium als Chlorür mit alkalischen Chlormetallen verbunden, so geschieht die Scheidung eben so, wie Rhodiumchlorid von alkalischen Chlormetallen getrennt wird (S. 225.). Das reducirte Palladium kann indessen an der Luft geglüht werden; die Anwendung von Wasserstoffgas ist hierbei nicht nothwendig.

---

# XXXII. Iridium.

Bestimmung des Iridiums. — Das Iridium kann man auf folgende Weise aus seinen Auflösungen fällen, und zugleich von fast allen anderen Metalloxyden, von denen im Vorhergehenden geredet worden ist, trennen: Man concentrirt die Auflösung desselben, versetzt sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium oder Chlorammonium, und fügt dann sehr starken Alkohol hinzu. Es werden hierdurch in diesem unlösliche Doppelsalze von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlorammonium gefällt und vollständig niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit einen kleinen Ueberschuss von Chlorkalium oder Chlorammonium enthält. Den Niederschlag wäscht man mit Weingeist aus. War nun das Doppelsalz durch Chlorkalium gefällt worden, so kann man das Iridium darin dadurch bestimmen, dass man es mit Wasserstoffgas auf dieselbe Weise behandelt, wie es beim Kaliumrhodiumchlorid gezeigt ist (S. 225.). War aber das Doppelsalz durch Chlorammonium gefällt, so bleibt dabei gleich metallisches Iridium zurück, dessen Menge man bestimmt; es entweichen Chlorammonium und Chlorwasserstoffgas.

Man kann aus einer Auflösung das Iridiumoxyd auch durch kohlensaures Kali oder Natron fällen. Man setzt nämlich einen Ueberschuss des Alkali's zur Auflösung, dampft das Ganze zur

Trockniss ab, und erhitzt die trockene Masse in einem Platintiegel bis zum Glühen. Die geglühte Masse behandelt man mit Wasser, und darauf mit Königswasser, wodurch das Iridiumoxyd nicht gelöst wird, und süfst es dann mit Wasser aus; endlich wird es durch Wasserstoffgas reducirt.

Andere Methoden, das Iridium abzuscheiden, werden bei der Trennung desselben vom Osmium und Platin im Folgenden umständlich beschrieben werden.

Trennung des Iridiums vom Rhodium und Palladium. — Diese geschieht durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali (S. 222.), wodurch das Iridium zwar oxydirt, aber nicht aufgelöst wird.

Vom Rhodium kann das Iridium getrennt werden, wenn die Doppelverbindungen der Chloride mit Chlornatrium mit Alkohol behandelt werden. (S. 223.)

Trennung des Iridiums von anderen Metallen. — Das Iridium kann aus seinen Auflösungen, wenn diese sauer gemacht worden sind, vollkommen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden. Es bilden sich hierbei Schwefelverbindungen des Iridiums, die den Oxydationsgraden desselben in der Auflösung entsprechen. Sie sind dunkelbraun oder fast schwarz, und gleichen völlig denen, welche man von Platin, Palladium und Rhodium erhält. Sie werden beim Trocknen nicht sauer. Man kann daher durch Schwefelwasserstoffgas leicht Iridium von Substanzen trennen, die in einer sauren Auflösung nicht dadurch gefällt werden. Das Schwefeliridium muss mit einer verdünnten Auflösung von Chlorammonium oder mit schwach saurem Wasser ausgewaschen werden. Es löst sich in kalter Salpetersäure ohne Rückstand auf, und kann aus dieser Auflösung, wenn sie concentrirt ist, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Chlorkalium, oder Chlorammonium und Alkohol gefällt werden.

Da sich Schwefeliridium auch in Schwefelammonium auflöst, so könnte es dadurch von mehreren Metalloxyden getrennt werden, deren Schwefelverbindungen darin unlöslich sind. Aus einer solchen Auflösung durch eine Säure gefällt, ist das Schwefeliridium, nach Berzelius, bis zu einem gewissen Grade im Wasser löslich, und das Waschwasser, nachdem die Säure durchgegangen ist, ist stark rothbraun gefärbt. Ein grofser Ueberschuss an Säure hindert indessen die Löslichkeit des Iridiums, und daher scheidet sich beim Verdunsten der Flüssigkeit in dem Maafse, als die Säure concentrirter wird, das

Aufgelöste wieder ab, obgleich nicht Alles gefällt wird. Eine kleine Quantität von Salpetersäure in der Flüssigkeit oxydirt beim Verdunsten das Schwefeliridium dann zu schwefelsaurem Iridiumoxyd.

---

# XXXIII. Osmium.

Bestimmung des Osmiums. — Die quantitative Bestimmung des Osmiums ist wegen der Flüchtigkeit seines höchsten Oxyds mit vielen Schwierigkeiten verknüpft.

Befindet es sich in einer zu untersuchenden Verbindung als metallisches Osmium, und kann diese durch Königswasser vollständig aufgelöst werden, so bewirkt man die Auflösung in einer Glasretorte, die mit einer Vorlage versehen ist; wird dann die Säure sorgfältig abdestillirt, während die Vorlage abgekühlt wird, so ist nach der Operation das Osmium als Osmiumsäure in dem Destillate der Vorlage enthalten. Oft ist indessen nicht die ganze Menge des Osmiums darin. In jedem Falle ist es gut, in die Retorte von Neuem Salpetersäure oder Königswasser zu giefsen, und die Destillation damit so lange zu wiederholen, bis keine Osmiumsäure mehr gewonnen wird.

Man kann die Menge des Osmiums in der erhaltenen Osmiumsäure auf verschiedene Weise bestimmen. Ist die Menge des Osmiums in der Flüssigkeit nur sehr gering, so ist es, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S. 555.), am besten, das Destillat mit Wasser zu verdünnen, und es mit Ammoniak oder einem anderen Alkali so zu sättigen, dass die Säure noch etwas vorwaltet. Man giefst die Flüssigkeit in eine Flasche, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit beinahe gefüllt wird; dann leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch, bis dieses im Uebermaafse darin vorhanden ist. Hierauf verstopft man die Flasche und lässt sie ruhig stehen, bis das Schwefelosmium sich gesetzt hat, wozu oft einige Tage erforderlich sind. Das Klare wird abgegossen oder mit einem Heber abgenommen, das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Es enthält weniger Osmium, als es eigentlich enthalten sollte, weil es Feuchtigkeit enthält und sich beim Trocknen etwas

oxydirt. Die Menge des Osmiums beträgt ungefähr 50 bis 52 Procent.

Es ist fast unmöglich, die Menge des Osmiums aus dem Gewichte des getrockneten Schwefelosmiums mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, wenn man die Osmiumsäure durch Schwefelwasserstoffgas gefällt hat. Nach Fritsche und Struve verfährt man dabei folgendermaafsen. Das getrocknete Schwefelosmium wird zur Verjagung des überschüssigen Schwefels und der entstandenen Schwefelsäure in einem Strome von Kohlensäuregas erhitzt. Darauf wird es gewogen, durch Königswasser vollständig oxydirt, in der Auflösung die entstandene Schwefelsäure vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des Schwefels im Schwefelosmium berechnet, wonach sich die Menge des Osmiums durch den Verlust ergiebt. — Man kann auch das im Kohlensäuregas getrocknete Schwefelosmium durch Wasserstoffgas in metallisches Osmium verwandeln, aber dies ist eine höchst mühsame Operation; denn wenn man auch länger als 12 Stunden ununterbrochen über das erhitzte Schwefelosmium Wasserstoffgas geleitet hat, so erhält man doch noch immer nachweisbare Spuren von Schwefelwasserstoff, und man hat keine vollkommene Gewissheit, dass die compacten Stücke, als welche man das Osmium erhält, nicht noch Schwefelmetall einschliefsen.

Claus macht darauf aufmerksam, dass wenn die Auflösung der Osmiumsäure viel Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure enthält, durch Schwefelwasserstoffgas nicht die ganze Menge des Osmiums als Schwefelosmium gefällt werden kann, selbst wenn die Säuren durch Alkalien abgestumpft werden. Er räth, in diesem Falle die Auflösung noch einmal der Destillation zu unterwerfen. Die Osmiumsäure verflüchtigt sich weit früher, als die anderen Säuren, und kann also sehr gut von ihnen auf diese Weise getrennt werden. Es ist zwar durch die erneuete Destillation ein geringer Verlust an Osmium zu befürchten; derselbe ist aber in jedem Falle weit unbeträchtlicher, als wenn man die Osmiumsäure durch Schwefelwasserstoffgas aus einer Auflösung, die viel Säuren und Salze enthält, fällen wollte.

Ist die Menge des Osmiums in einer Flüssigkeit bedeutend, so fällt man es, nach Berzelius, am besten durch Quecksilber, nachdem man zur Auflösung so viel Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, dass sich das Quecksilber mit dem Chlor verbinden

kann. Es fällt dann ein Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, aus einem pulverförmigen Amalgam von Osmium und Quecksilber, und aus eingemengtem Quecksilber, welches sehr wenig Osmium enthält, besteht. Man erhitzt diese Mengung in einer Glaskugel, an welcher zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, oder in einem Porcellantiegel, während man Wasserstoffgas darüber streichen lässt. Die Dämpfe des regulinischen Quecksilbers und des Quecksilberchlorürs folgen dem Wasserstoffgase, während das Osmium als ein poröses, schwarzes Pulver zurückbleibt, welches zwar nicht metallisch aussieht, aber einen metallischen Strich annimmt, wenn man darauf drückt. Man bestimmt das Gewicht desselben.

In der von dem Niederschlage abgesonderten Flüssigkeit ist noch etwas Osmium enthalten. Durch längere Digestion mit Quecksilber kann das Osmium zwar ausgefällt werden, doch geht dies nur sehr langsam. Statt dessen ist es besser, die Säure mit Ammoniak zu sättigen, die Flüssigkeit zur Trockniss abzudampfen, und die Masse in einer Retorte zu erhitzen. Dabei wird das Osmiumsalz vom Ammnoniak zersetzt, und das etwa darin enthaltene Quecksilber wird mit dem Chlorammonium als ein Doppelsalz verflüchtigt.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharmacie, B. XIV. S. 17.) kann man das Osmium durch Ameisensäure aus Flüssigkeiten, und selbst aus der Auflösung der Osmiumsäure in Kali, metallisch als ein tief dunkelblaues Pulver ausscheiden. — Diese quantitative Bestimmung des Osmiums gelingt indessen nicht gut.

In fester Form kann die Osmiumsäure nicht ohne Anwendung von Wärme vermittelst des Wasserstoffgases reducirt werden; bei den niedrigeren Oxydationsstufen ist dies indessen der Fall.

Trennung des Osmiums von anderen Metallen, besonders vom Iridium — Wegen der Flüchtigkeit seines Oxyds kann das Osmium von allen Metallen, mit denen es verbunden vorkommt, wenn die Verbindung sich auflösen lässt, leicht durch Erhitzung getrennt werden. Die natürlichen Legirungen desselben mit dem Iridium sind aber aufserordentlich schwer aufzulösen. Namentlich halten in einer von diesen Legirungen, in dem lichten Osmium-Irid, diese beiden Metalle mit einer Festigkeit zusammen, über die man sich mit Recht verwundern muss. Durch Glühen beim Zutritt der Luft oxydirt sich in dieser Legirung das Osmium nicht zu Osmiumsäure, und kann

daher durch den charakteristischen Geruch derselben nicht erkannt werden.

Die höchst schwierige Analyse dieser Verbindung geschieht nach dem früheren Verfahren von **Berzelius** (**Poggendorff's** Annal., Bd. XIII. S. 464.) auf folgende Weise. Man muss zuerst damit anfangen, sie zu pulvern. Sie bildet mehr oder weniger grofse Körnchen, die sehr hart sind und viele Festigkeit besitzen. Diese können nicht in einem steinernen Mörser zerstofsen werden, weil sich hierin nicht stark genug stampfen lässt; am besten geschieht dies in einem Mörser von Stahl, oder in einem Ringe auf einer Stahlplatte. Die Härte der Körner ist so grofs, dass sie sich, wenn die Schläge stark genug sind, in den Stahl eindrücken und darin sitzen bleiben. Man zerstöfst sie erst so viel als möglich, und reibt sie dann so fein, dass sich das Pulver wie Graphit auf der Hand ausstreichen lässt. Wenn sie einmal zerstofsen sind, geht das Zerreiben zu einem feineren Pulver ziemlich leicht vor sich und man darf am Zerreiben nichts sparen, weil das feine Pulver bald zerlegt, das gröbere dagegen nur schwach angegriffen wird.

Das so erhaltene Pulver kocht man mit Chlorwasserstoffsäure, welche das abgeriebene Eisen unter Brausen auflöst; man giefst die Eisenlösung von dem Pulver ab und wäscht dieses gut aus; darauf mengt man es mit eben so viel oder nicht ganz so viel salpetersaurem Kali, welches erst kurz zuvor geschmolzen ist. Das Gemenge bringt man in eine kleine Porcellanretorte, die man mit einer tubulirten Vorlage versehen hat, aus welcher eine Ableitungsröhre in eine Flasche mit verdünntem Ammoniak geht. Man erhitzt die Retorte anfangs sehr gelinde, und sieht darauf, dass die Gasentwicklung nicht zu heftig vor sich gehe, weil sonst die Masse in der Retorte leicht übersteigt. Gegen das Ende verstärkt man die Hitze bis zur vollen Weifsgluth. Wenn kein Gas mehr entwickelt wird, lässt man die Retorte erkalten.

Den Inhalt in der Retorte behandelt man mit kaltem Wasser, und thut die Auflösung in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel; hierin vermischt man sie mit vieler Chlorwasserstoffsäure und vieler Salpetersäure, so dass sie stark sauer wird. Sie riecht dann sehr stark nach Osmiumsäure. Das Klare davon wird in eine Retorte gethan und destillirt, wobei man die Fugen wohl verkleben und die Vorlage gut abkühlen muss. Der ungelöste Theil wird ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure nnd Salpetersäure vermischt und in einer besonderen Retorte destillirt,

wobei das Destillat gleichfalls Osmium, und der Rückstand in der Retorte Iridium nebst einer Quantität Osmium enthält. Die Absonderung des Klaren von dem Ungelösten ist deshalb nothwendig, um das Aufstofsen beim Kochen zu verhindern, wobei leicht ein Theil der Iridiumauflösung in die Vorlage getrieben werden kann. Man darf die alkalische Lösung nicht durch Papier filtriren, weil sie von diesem theilweise desoxydirt wird; es wird dann das Papier durch Iridiumoxydul grün gefärbt, und die Lösung geht ungemein schwer durchs Filtrum. Die Salpetersäure wird in überschüssiger Menge zugesetzt, damit sie die Chlordoppelsalze des Osmiums zerstöre, und dieses Metall in sein flüchtiges Oxyd verwandle.

Das, was in beiden Retorten nach der Destillation zurückbleibt, wird filtrirt, mit Chlorkalium versetzt, und zur Verjagung der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure eingetrocknet. Die trockene Salzmasse vermischt man gut mit kohlensaurem Natron, erhitzt sie in einer Retorte auf die vorige Weise, und fängt die etwa entweichende Osmiumsäure auf; hierauf löst man das Salz im Wasser, wobei das Iridiumoxyd zurückbleibt. Zuweilen enthält es etwas Rhodium, welches man dann durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf die Weise auszieht, wie dies oben, S. 222, gezeigt worden ist.

Nach allen diesen Operationen hält das Iridium dennoch einen Antheil Osmium zurück, welcher ihm sehr hartnäckig anhängt. Man kann es hiervon trennen, wenn man beide mit Wasserstoffgas bei einer sehr gelinden Hitze reducirt, und alsdann an offener Luft so lange dunkelrothglühend erhält, als man noch den Geruch von Osmiumsäure verspürt. Die Reduction und Oxydation des Iridiums muss mehrere Male hinter einander geschehen, um es völlig vom Osmium zu befreien, was dennoch sehr schwer und langsam geschieht. Erhitzt man das Iridium zu stark, bis zur Weifsgluth, so vereinigen sich beide Metalle wiederum innig und schrumpfen zusammen; das Osmium verbrennt dann nicht mehr.

Das Gewicht des Iridiums wird nach der Reduction mit Wasserstoffgas bestimmt. Das Osmium scheidet man aus allen erhaltenen Auflösungen, die man zusammengiefst, auf die Weise, wie es oben angeführt worden ist. Die kleine Menge dieses Metalls, dessen Oxyd durchs Glühen des Iridiums verflüchtigt worden ist, findet man aus dem Gewichtsunterschiede, wenn man das etwas osmiumhaltige Iridiumoxyd nach der ersten Re-

duction mit Wasserstoffgas wägt, und das Gewicht desselben nach dem letzten Glühen und letzten Reduciren mit Wasserstoffgas wieder bestimmt.

Fremy (Annales de Chim. et de Phys. Bd. XII. 3te Reihe. S. 513.) hat eine andere Methode vorgeschlagen, um Osmium vom Iridium zu trennen, wenn man beide aus der Auflösung in Königswasser durch Chlorammonium als Doppelsalze gefällt hat. Sie werden mit Wasser angerührt, und durch das Gemenge leitet man schweflichte Säure. Es zersetzt sich dadurch das Iridiumchlorid in Sesquichlorür, welches sich in der Flüssigkeit auflöst, während das Ammonium-Osmiumchlorid nicht zersetzt wird, und in der Flüssigkeit ungelöst bleibt, wenn sie viel Chlorammonium enthält. Die Lösung setzt beim Verdunsten das Ammonium-Iridiumsesquichlorür in Krystallen ab, welche, wenn man sie vorsichtig erhitzt, metallisches Iridium in Gestalt von Krystallen zurücklassen. — Das Osmiumdoppelsalz erhitzt man in einem Strome von Wasserstoffgas, und verwandelt es dadurch in metallisches Osmium.

In den Rückständen, die bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser zurückbleiben, findet man, aufser den krystallinischen, glänzenden, silberweifsen Schuppen von Osmium-Iridium, welche in einigen Platinerzen vom Ural enthalten sind, noch eine Menge von abgerundeten Körnern mit unebener Oberfläche, welche minder reich an Osmium sind, als das krystallinische Osmium-Iridium. Bei der Analyse dieser Körner findet man, aufser dem Osmium und Iridium, noch mehrere Bestandtheile, welche zwar nur eingemengt und unwesentlich sind, doch aber nicht mechanisch abgeschieden werden können. Diese Bestandtheile sind Titansäure, Kieselsäure, Chromsäure, Chromoxyd, Zirconerde und Eisenoxyd; es rührt ihre Gegenwart offenbar von Chromeisen, Titaneisen und von Hyacinthen her, welche durchs Auge nicht von den Körnern des Osmium-Iridiums geschieden werden können, und sich auch durch Schlämmen nicht davon trennen lassen.

Um diese Körner zu untersuchen, schlägt Berzelius eine andere, als die vorher beschriebene, Methode vor. Die mit salpetersaurem Kali geschmolzene Masse wird mit Wasser gemengt, so dass alles Salzartige sich darin auflöst. Die Mengung giefst man in eine tubulirte Retorte, worin sie sich klären muss. Das Aufgelöste wird abgegossen. Man behandelt den Rückstand mit einer neuen Menge Wasser, und giefst dies, wenn es klar ge-

worden ist, ebenfalls ab. Die abgegossenen Flüssigkeiten enthalten Kalisalze von Salpetersäure, von Chromsäure, von Kieselsäure, vom Oxyde des Iridiums und von einer geringen Menge des höchsten Osmiumoxyds. Durch eine Destillation in einer Retorte mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Osmiumsäure. Wie aus der Auflösung die übrigen Stoffe quantitativ bestimmt werden, kann erst in der Folge, wenn von ihnen die Rede sein wird, angegeben werden.

Was in der tubulirten Retorte ungelöst zurückgeblieben ist, vermischt man mit Chlorwasserstoffsäure, so dass noch alles Auflösliche von der Säure ausgezogen wird. Diese destillirt man darauf im Wasserbade, und fährt damit so lange fort, als eine durch den Tubulus der Retorte herausgenommene Probe noch den geringsten Osmiumgeruch hat. Das Destillat ist eine Auflösung vom höchsten Oxyde des Osmiums in Wasser, und enthält etwas Chlor. Der Rückstand in der Retorte, mit einer geringen Menge Wasser behandelt, giebt eine mehr oder weniger dunkelgrüne Flüssigkeit, deren grüne Farbe von Chromchlorür herrührt. Wenn man nun ferner das Ungelöste mit Spiritus wäscht, so kann man alles Chromchlorür ausziehen, und man behält auf dem Filtrum das Doppelsalz von Chlorkalium und Chloriridium. Die grüne Flüssigkeit, so wie die spirituöse, trüben sich beide, wenn sie nach Verdünnung mit Wasser erhitzt werden; es fällt hierbei ein weifses Pulver nieder, das wie Titansäure aussieht, aber zugleich auch Kieselsäure und Zirconerde enthält.

Leichter und genauer kann die Untersuchung des Osmium-Irids angestellt werden, wenn man das Osmium nicht unmittelbar, sondern aus dem Verlust bestimmt.

Man kann dann, nach Berzelius (*Vetenskaps-Acad. Handlingar*, 1833. S. 315.), auf folgende Weise verfahren. Das auf die oben erwähnte Art höchst fein zertheilte Osmium-Irid wird in einem Goldtiegel (in Ermangelung desselben kann ein Silbertiegel dienen) mit Kalihydrat geschmolzen. Dies wird erst nach und nach zum Metallpulver gesetzt; im Anfange wendet man so wenig an, dass das Pulver nur damit getränkt, aber nicht bedeckt wird, wodurch, wenn man den Zutritt der atmosphärischen Luft sehr begünstigt, die Oxydation sehr beschleunigt wird. Man kann auch etwas chlorsaures Kali hinzusetzen, aber wegen des starken Brausens, das durch die Entwicklung des Sauerstoffgases entsteht, ist dasselbe bei einer genauen Analyse weniger anwendbar, obgleich es bedeutend die Auflösung des Metallpulvers

beschleunigt. In einem Silbertiegel erzeugt sich auch durch Anwendung dieses Salzes Chlorsilber. — Die Hitze darf kaum bis zum anfangenden Glühen gehen, und man fährt, wenn ungefähr 1 Gramme des Metallpulvers angewendet wird, 1½ Stunden damit fort, während die Masse manchmal mit einem kleinen goldenen Stab umgerührt wird.

Dessenungeachtet findet man gewöhnlich, dass nicht die ganze Menge des Metallpulvers oxydirt worden ist, wenn die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst wird. Man kocht daher das Ungelöste mit Chlorwasserstoffsäure aus, und schlämmt vorsichtig das blaue ungelöste Iridiumoxyd vom nicht angegriffenen Metallpulver ab. Man bestimmt das Gewicht des letzteren, und zieht es von der angewandten Menge ab. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wobei sich Osmiumsäure entwickelt; man setzt etwas Salpetersäure hinzu, und verdunstet das Ganze in einem offenen Gefäfse bis zur Trockniss. Die Salzmasse wird dann wiederum in Wasser aufgelöst, und mit kohlensaurem Natron so lange versetzt, bis die Auflösung schwach alkalisch ist, wodurch anfangs keine scheinbare Fällung entsteht; darauf dampft man sie bis zur Trockniss ab, und erhitzt die trockene Masse bis zum Glühen. Die Salzmasse wird mit Wasser behandelt. Riecht die Lösung beim Erwärmen etwas nach Osmiumsäure, so wird sie so lange digerirt, bis der Geruch verschwunden ist. Sie wird darauf filtrirt, und es bleibt auf dem Filtrum ein schön schwarzblaues Iridiumoxyd, das mit einer schwachen Auflösung von Chlorammonium gewaschen werden muss, da es mit reinem Wasser behandelt durchs Filtrum geht. Zuletzt wird der Salmiak mit etwas Spiritus weggenommen. Ist das Iridiumoxyd rein, so muss es, mit Königswasser behandelt, in demselben unauflöslich sein; bei Gegenwart von Platin würde sich dies darin auflösen, und man müsste die Auflösung, mit Chlorkalium versetzt, abdampfen. In der Auflösung ist gewöhnlich Eisenoxyd, das durch Ammoniak gefällt wird und von einem Palladiumgehalt durch Quecksilbercyanid getrennt werden kann.

Das Iridiumoxyd wird mit Wasserstoffgas reducirt, gewogen und darauf einige Male mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, um Rhodium und Palladium, die darin enthalten sein können, zu trennen. Man behandelt darauf das Iridiumoxyd wiederum mit Wasserstoffgas, und durch den Gewichtsverlust, der sich gegen die frühere Wägung des Iridiums ergiebt, erfährt

man die Menge der anderen Metalle. — Das aufgelöste Rhodiumoxyd wird auf die Weise gefällt, wie es S. 221. gezeigt worden ist. Es wird nach dem Auswaschen, Glühen und Wägen mit Königswasser behandelt, das etwas Palladium auflösen könnte, welches mit Quecksilbercyanidauflösung gefällt werden müsste.

Die Menge des Osmiums in der Verbindung wird nach dieser Methode durch den Verlust gefunden.

Um das so sehr schwer zersetzbare Iridium-Osmid in den Platinrückständen zu zerlegen, und um diese zu analysiren, hat Wöhler (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXI. S. 161.) folgende Methode vorgeschlagen: Man vermischt diesen Rückstand, ohne ihn fein zu reiben, mit seinem gleichen Gewichte verknisterten und fein geriebenen Chlornatriums. Dieses Gemenge füllt man in eine weite und lange Glasröhre, und legt sie in einen kleinen Ofen, wie er bei der Verbrennung organischer Substanzen durch Kupferoxyd angewandt wird, und welcher weiter unten, da wo von der Zerlegung der organischen Substanzen gehandelt wird, abgebildet ist. Das eine Ende der Röhre setzt man mit einem Chlorentwicklungs-Apparate in Verbindung, und an das andere fügt man einen kleinen, mit einer Gasleitungsröhre versehenen, tubulirten Ballon, welcher zur Aufnahme der absublimirenden Osmiumsäure dient. Diese Ableitungsröhre wird in ein Gefäfs mit verdünntem Ammoniak geführt, worin sich die weiter fortgeführten Antheile der Osmiumsäure auflösen. Besser ist aber wohl hierzu eine Kalihydratlösung anzuwenden. — Um die Röhre legt man alsdann ihrer ganzen Länge nach glühende Kohlen, so dass das Gemenge in schwaches Glühen kommt. Nun lässt man die Chlorentwicklung beginnen, und das nicht getrocknete Gas in einem nicht zu starken Strom über die Masse streichen. Es wird darin in so grofser Menge und so vollständig absorbirt, dass in der ersten Zeit keine Blase in das Ammoniak oder die Kalilösung übergeht. Wenn dies in stärkerem Grade zu geschehen anfängt, was, wenn man in einer grofsen Menge, etwa in 100 Grammen, die Menge des Iridiums und Osmiums bestimmen und ausscheiden will, nach ungefähr 2 Stunden der Fall ist, so ist die Operation beendigt; man lässt den Apparat erkalten und nimmt ihn aus einander.

Der Vorgang bei dieser Operation besteht darin, dass sich Chloriridium-Natrium und Chlorosmium-Natrium bilden, die beide in Wasser lösliche Salze sind, und dass das Titaneisen, Chromeisen

und andere Stoffe unangegriffen, also ungelöst bleiben. Durch die Feuchtigkeit des Chlorgases aber scheint das Chlorosmium beständig wieder in der Art zersetzt zu werden, dass sich Chlorwasserstoffsäure und Osmiumsäure bilden, während metallisches Osmium abgeschieden und von Neuem der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt wird. Auch findet man gewöhnlich im vorderen Theile der Röhre eine gewisse Menge tiefgrünes oder rothes Chlorosmium. So viel ist gewiss, dass man den gröfsten Theil des Osmiums als Osmiumsäure abgeschieden erhält.

Man reducirt darauf das Osmium aus der erhaltenen Osmiumsäure, aus dem Chlorosmium und aus der Auflösung in Ammoniak oder Kali auf die Weise, wie es S. 230 beschrieben worden ist.

Der mit Chlor behandelte Inhalt der Röhre ist schwach zusammengesintert. Indem man dann die ganze Röhre in einen hohen Cylinder voll Wasser stellt, sondert sich die Masse leicht ab, und es löst sich alles Lösliche auf. Man erhält eine tiefe braunrothe Auflösung vom Iridiumdoppelsalze. Sie riecht stark nach Osmiumsäure, die vom zersetzten Chlorosmium herrührt. Man giefst die ganze Flüssigkeit von dem unangegriffenen Rückstand ab, in welchem man nur noch die vorhandenen gröfseren Blättchen von Osmium - Iridium bemerken kann. Die abgegossene Flüssigkeit unterwirft man der Destillation, um die darin enthaltene Osmiumsäure zu gewinnen, indem man die Dämpfe in verdünntem Ammoniak oder in Kalihydratlösung auffängt. Wenn ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit, und mithin alle Osmiumsäure übergegangen ist, unterbricht man die Destillation und filtrirt die Flüssigkeit.

Wöhler schreibt nicht vor, Salpetersäure zur Flüssigkeit zu setzen, ehe man zur Destillation schreitet. Dies ist aber unumgänglich nothwendig, um das Osmium zu Osmiumsäure zu oxydiren. Man muss starke Salpetersäure anwenden, die Destillation beinahe bis zur Trockniss fortsetzen, und dieselbe nach erneueten Zusätzen von starker Salpetersäure noch ein oder einige Male wiederholen, um alles Osmium als Osmiumsäure im Destillate zu erhalten.

Der in der Retorte befindliche Rückstand wird mit Wasser behandelt, und filtrirt. Die filtrirte Auflösung wird in einer Schale zum Abdampfen über Feuer gestellt, und während dessen nach und nach mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, wobei sich ein anfangs brauner, beim weiteren Einkochen

bläulichschwarz werdender Niederschlag bildet. Die eingetrocknete schwarze Masse wird schwach geglüht, und nach dem Erkalten mit heifsem Wasser ausgezogen. Hierbei bleibt ein kohlenschwarzes Pulver zurück, welches hauptsächlich aus Iridiumsesquioxydul besteht. Man wäscht und trocknet es. Die davon abfiltrirte Salzlösung wird weggegossen, denn sie enthält aufser Chlornatrium und kohlensaurem Natron nur etwas chromsaures Alkali, wodurch sie gelb gefärbt ist.

Hätte man die Destillation der Iridiumauflösung ohne Zusatz von Salpetersäure vorgenommen, so enthält das Iridiumsesquioxydul noch Osmium; aufserdem aber in jedem Falle noch Eisenoxyd. Man legt es in eine Glasröhre und leitet Wasserstoffgas darüber. Gewöhnlich wird es von selbst glühend und reducirt sich ohne Anwendung äufserer Wärme. Am sichersten aber ist es, die Röhre zu erwärmen, und das Oxyd so lange im Wasserstoffgase schwach glühend zu erhalten, als sich Wasser bildet.

Das so erhaltene metallische Iridium ist ein schwarzes Pulver. Es enthält viel Natron, welches mit dem Sesquioxydul chemisch verbunden war, und sich nun durch Wasser ausziehen lässt. Man übergiefst es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und digerirt es damit, wodurch das Eisen ausgezogen wird.

Nach einer einmaligen Behandlung ist indessen der Platinrückstand noch nicht erschöpft; man muss ihn, mit seinem halben Gewicht Chlornatrium vermischt, noch einige Male demselben Verfahren unterwerfen.

Nach Döbereiner (Annal. der Pharm., Bd. XVI. S. 14.) kann man, wie schon früher auch Persoz angegeben hat, das Osmium-Irid durch Glühen mit Schwefelnatrium im Maximum von Schwefel ganz aufschliefsen, so dass das Product schon beim einmaligen Glühen mit 1 Theile kohlensauren und 2 Theilen salpetersauren Kali's fast ganz oxydirt wird, und bei Behandlung der geglühten Masse erst mit Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure, und endlich mit Chlorwasserstoffsäure nur ein sehr unbedeutender Rückstand von unzersetztem Osmium-Irid bleibt.

Nach Claus bewerkstelligt man die Analyse des Osmium-Iridiums auf folgende Weise: Es wird zuerst in einem eisernen Mörser so gut als möglich zerkleinert, worauf das Eisen, welches vom Mörser herrührt, durch Chlorwasserstoffsäure fortgenommen werden muss. Man legt das Pulver darauf in eine Glasröhre, und leitet eine Stunde lang Chlorgas hindurch. Es ver-

flüchtigt sich dabei etwas Chlorosmium, welches sorgfältig in eine Kalihydratlösung geleitet wird. Das Osmium-Iridium zerreibt man darauf in einem Agatmörser, was ganz ohne Verlust geschehen kann; man legt es wieder in die Glasröhre, und leitet unter Erwärmung einen Strom von Wasserstoffgas durch dieselbe, um die Chlorverbindungen zu reduciren, worauf man die Legirung abermals mit Chlorgas behandelt, und von Neuem im Agatmörser zerreibt. Wenn man diese Operation ungefähr viermal wiederholt, so lässt sich dadurch das Osmium-Iridium in ein so feines Pulver verwandeln, dass man in demselben keine metallisch glänzende Körner bemerken kann.

Es wäre möglich, durch abwechselndes Darüberleiten von Chlorgas und von Wasserstoffgas, wenn dabei die Masse im Agatmörser immer von Neuem zerrieben wird, die Legirung vollständig zu zersetzen. Dies würde indessen sehr viel Zeit und die gröfste Sorgfalt erfordern, weil bei jeder erneuten Behandlung mit Chlorgas sich ungefähr nur ein Procent vom Osmium verflüchtigt, und immer weniger, je weiter die Operation vorschreitet. Claus mengt daher, wenn er die Legirung nach viermaliger Behandlung mit Chlorgas und Wasserstoffgas in ein sehr feines Pulver gebracht hat, dieselbe mit einem gleichen Gewichte von Chlornatrium, und behandelt das Gemenge mit Chlorgas. Die sich hierbei verflüchtigenden Quantitäten von Chlorosmium und Osmiumsäure werden durch Kalihydratlösung geleitet. Die mit Chlorgas behandelte Masse wird darauf mit Wasser ausgezogen und die ungelösten metallischen Rückstände noch einige Mal mit Chlornatrium gemengt und mit Chlorgas behandelt. Was alsdann noch bei Behandlung mit Wasser ungelöst bleibt, ist unbedeutend, und kann von der angewandten Menge des Osmium-Irids abgezogen werden.

Die beste Methode, das Osmium-Irid zu zersetzen, ist neulich von Fritzsche und Struve (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 37, S. 483) angegeben worden. Man schmelzt in einem geräumigen Tiegel über der Spirituslampe gleiche Theile von Kalihydrat und chlorsaurem Kali zusammen, und trägt in die geschmolzene Masse das Dreifache des Gewichtes an Osmium-Irid in seinem natürlichen Zustande ein, d. h. ohne es zu zerkleinern. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem Punkte, bei welchem die Sauerstoffentwicklung aus dem chlorsauren Kali anfängt, und mit dieser beginnt auch sogleich die Einwirkung der geschmolzenen Masse auf das Osmium-Irid, welche

sich durch eine gelbbraune Farbe zu erkennen giebt. Die Masse fängt nun bei einer verhältnissmäfsig nur wenig erhöhten Temperatur so stark zu schäumen und zu steigen an, dass man das Feuer mäfsigen muss, und, während sie anfangs so dünnflüssig war, dass alles Osmium-Irid auf dem Boden lag, wird sie jetzt immer dickflüssiger, so dass sehr bald Alles in der durch die Sauerstoffgasentwicklung grofse Blasen werfenden Masse schwebend erhalten, und dadurch der Einwirkung um Vieles zugänglicher gemacht wird. Hat man diesen Punkt erreicht, so bedarf man, bei beträchtlichen Mengen wenigstens, der weiteren Erhitzung fast gar nicht mehr; die Einwirkung geht energisch weiter fort, die Masse nimmt eine fast schwarze Farbe an, und die Operation nähert sich ihrem Ende, sobald das Schäumen aufhört, und die Masse fest wird. Bis zu diesem Zeitpunkte hat sich während der ganzen Operation keine Spur von Osmiumdämpfen gezeigt, allein mit dem Festwerden der Masse beginnt eine geringe Entwicklung derselben, welche sich beim fortgesetzten Erhitzen der Masse noch vermehrt; dieses weitere Erhitzen jedoch, welches die Masse in einen leichter in Wasser löslichen Zustand versetzt, ist jedoch nicht nothwendig, und man hat daher bei dieser Aufschliefsung von der unangenehmen und schädlichen Osmiumsäure so gut als gar nichts zu leiden.

Bei der Behandlung der nach dieser Methode erhaltenen geschmolzenen Masse mit Wasser entsteht eine oraniengelbe Lösung, welche Osmium und auch Ruthenium enthält, und einen schwarzblauen Niederschlag, welcher sich von dem nicht aufgeschlossenen Osmium-Irid sehr leicht durchs Schlämmen trennen lässt.

So vortrefflich indessen diese Methode zur Zersetzung des Osmium-Irids sein mag, so ist man doch bei Anwendung derselben zu quantitativen Analysen hinsichtlich des Tiegels in Verlegenheit. Aus Porcellantiegeln wird durch Kali viel Kieselsäure und Thonerde aufgelöst; Platintiegel werden ebenfalls durch das Kalihydrat stark angegriffen, und in Silbertiegeln bildet sich Chlorsilber, worauf bei der ferneren Behandlung Rücksicht zu nehmen ist. Ein Goldtiegel steht wegen seiner Kostbarkeit nur Wenigen zur Verfügung. Die Verfasser empfehlen Tiegel von Eisen, bei deren Anwendung indessen berücksichtigt werden muss, dass die erhaltenen Producte sehr durch Eisenoxyd verunreinigt sein müssen.

Auf eine leichte Weise lassen sich andere Abänderungen des Osmium-Irids, die sich durch eine dunkle Farbe vom schwer zersetzbaren lichten Osmium-Irid unterscheiden, mit diesem aber gemeinschaftlich vorkommen, zerlegen. Sie zeichnen sich, aufser der Farbe, dadurch bedeutend vor dem gewöhnlichen lichten Osmium-Irid aus, dass sie erhitzt ihren metallischen Glanz verlieren, und dabei den durchdringenden Geruch der Osmiumsäure verbreiten.

Da die Untersuchung dieser Legirung leicht ist, so ist es nicht beschwerlich, sehr kleine Mengen derselben, blofs von einigen Centigrammen, zu analysiren, was darum nothwendig ist, weil jede einzelne Schuppe der Legirung eine etwas andere Zusammensetzung haben kann.

Die Untersuchung geschieht, nach Berzelius, auf folgende Weise: Die Legirung wird in einem kleinen gewogenen Platintiegel bei gelinder Weifsglühhitze geröstet. Nach einer Viertelstunde hat sie ihr Aussehen verändert und sich mit Iridiumoxyd bedeckt. Der Glühverlust wird nach dieser Zeit sehr unbeträchtlich, ohne jedoch aufzuhören. Um das Rösten zu beschleunigen, benetzt man mit einem Glasstab, der in rectificirtes Terpenthinöl getaucht worden ist, die innere Seite des glühenden Tiegels, wodurch das Iridium nicht nur durch den Dampf des Oels reducirt, sondern zugleich auch unter einer Erglühungserscheinung mit Kohle verbunden wird, worauf es, wenn das Oel verdunstet ist, wiederum mit einem Osmiumgeruch verbrennt. Dies wird so oft wiederholt, bis kein Gewichtsverlust mehr dadurch entsteht. Der Rückstand wird mit Wasserstoffgas reducirt, und dadurch in metallisches Iridium verwandelt, welches indessen noch Ruthenium und andere Metalle enthalten kann.

---

## XXXIV. Ruthenium.

Bestimmung des Rutheniums. — Aus seinen Oxyden wird das Ruthenium, nach Claus, dem wir bis jetzt allein alle Kenntniss über dieses Metall und seine Verbindungen verdanken, durch Behandlung mit Wasserstoffgas zu Metall, aber erst bei der Glühhitze reducirt. Enthält das Oxyd Alkali, wie dies sehr häufig der Fall ist, oder ein alkalisches Chlormetall,

so können diese aus der reducirten Masse mit Wasser ausgezogen und vom Ruthenium abfiltrirt werden. Will man das Gewicht des letzteren bestimmen, so muss es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden, da es sich beim Erhitzen an der Luft oxydirt.

Ist das Ruthenium als Sesquichlorür in einer Auflösung, so fällt es aus dieser als Sesquioxydulhydrat schon durch bloſses Erhitzen. Ebenso wird dasselbe durch reine und kohlensaure Alkalien gefällt. Es enthält indessen dann auch nach dem sorgfältigsten Auswaschen noch einige Procente Alkali. Das Metall muss darauf durch Behandlung mit Wasserstoffgas auf die so eben erwähnte Art in dem gefällten Oxyde bestimmt werden.

Ist das Ruthenium als rutheniumsaures Alkali in einer Auflösung enthalten, wie dies der Fall ist, wenn dasselbe oder seine Verbindungen mit Kalihydrat, mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali geglüht worden sind, so kann dasselbe dadurch erhalten werden, dass man die Auflösung mit Salpetersäure neutralisirt. Es setzt sich dabei schwarzes, voluminöses Sesquioxydul ab, welches durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirt werden muss. — Fällt man die Lösung des rutheniumsauren Kali's mit Schwefelsäure, so erhält man bei der Reduction des Oxyds stets ein schwefelhaltiges Metall, weil das gefällte Sesquioxydul immer etwas von der Säure aufnimmt, mit welcher das rutheniumsaure Kali zersetzt wurde. Dieser geringe Antheil von Schwefel lässt sich durchs Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schwierig entfernen, doch sehr leicht, wenn man das Metall an der Luft stark glüht, wobei es sich oxydirt, und der Schwefel als Schwefelsäure entweicht.

Trennung des Rutheniums von anderen Metallen. — Das Ruthenium ist bis jetzt nur im Osmium-Irid, und in den Rückständen gefunden worden, welche bei der Behandlung der Platinerze, sowohl der sibirischen, als auch der amerikanischen, mit Königswasser zurückbleiben. In der Auflösung derselben in Königswasser ist nichts davon enthalten.

Um die Menge des Rutheniums im Osmium-Iridium zu bestimmen, wird dasselbe zuerst gepulvert, und das Pulver von den abgeriebenen Eisentheilen durch Chlorwasserstoffsäure befreit (S. 233). Das Pulver wird sodann mit Chlornatrium gemengt, und in einer Porcellanröhre beim Rothglühen mit feuchtem Chlorgas behandelt. Die nur zum Theil aufgeschlossene Masse zieht man mit kaltem destillirten Wasser aus, setzt zur concen-

trirten, rothbraunen, fast undurchsichtigen Lösung einige Tropfen Ammoniak, und erwärmt das Ganze in einer Porcellanschale. Hierbei fällt ein voluminöser schwarzbrauner Niederschlag, bestehend aus oxydirtem Ruthenium und Osmium. Dieser wird nach dem Auswaschen mit einer hinreichenden Menge von Salpetersäure in einer Retorte bis zur Trockniss abdestillirt, wobei das Osmiumoxyd als Osmiumsäure entweicht. Das in der Retorte zurückgebliebene oxydirte Ruthenium wird hierauf mit salpetersaurem Kali und kieselfreiem Kalihydrat in einem Tiegel von reinem Silber eine Stunde hindurch möglichst stark geglüht, darauf die erkaltete Masse mit destillirtem Wasser ausgezogen, die Lösung des rutheniumsauren Kali's von dem Bodensatze mit einem Heber abgezogen, und endlich mit Salpetersäure neutralisirt. Das dadurch gefällte Rutheniumsesquioxydul wird mit Wasserstoffgas reducirt. — Der Bodensatz muss von Neuem dem Schmelzen mit salpetersaurem Kali und Kalihydrat unterworfen werden.

Das Iridium und die anderen Metalle, welche in der Legirung enthalten waren, bleiben in der Auflösung, nachdem die Auflösung des Chlorids mit etwas Ammoniak versetzt und erhitzt worden ist, denn aufser dem Rutheniumsesquioxydul fällt dadurch von allen Platinmetallen nur noch Osmium. Die Methode der Trennung gründet sich darauf, dass die wässerige Lösung des Rutheniumsesquichlorürs beim Erhitzen in Rutheniumsesquioxydul und freie Chlorwasserstoffsäure zerfällt.

In den in Königswasser unlöslichen Rückständen der Platinerze das Ruthenium quantitativ zu bestimmen, ist wegen der grofsen Menge der darin enthaltenen fremdartigen Substanzen schwer.

---

## XXXV. Platin.

**Bestimmung des Platins.** — Das Platin kann aus seinen Auflösungen durch sehr viele reducirende Substanzen regulinisch niedergeschlagen werden. Es geschieht dies z. B. durch Quecksilber, oder durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung; das gefällte Platin ist dann quecksilberhaltig; es wird ausgewaschen und getrocknet, darauf stark geglüht und gewogen. Auch durch

ameisensaures Alkali kann das Platin aus seinen Auflösungen, wie das Palladium gefällt werden (S. 227). — Die beste Methode aber, das Platin aus seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, ist folgende: Man concentrirt die saure Auflösung des Platins, versetzt sie darauf mit einer recht concentrirten Auflösung von Chlorammonium, und fügt so viel starken Alkohol hinzu, dass das gebildete Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorammonium sich vollkommen niederschlägt. Dieses süfst man mit Alkohol aus, zu welchem man etwas von einer Auflösung von Chlorammonium hinzugefügt hat. Aus dem Gewichte des Niederschlages kann jedoch die Quantität des Platins nicht füglich bestimmt werden, da es mit überschüssigem Chlorammonium gemengt sein kann. Man glüht es daher, wodurch metallisches Platin in einem porösen Zustande zurückbleibt, dessen Gewicht bestimmt wird.

Beim Glühen des Doppelsalzes muss man indessen bei quantitativen Analysen sehr vorsichtig sein, weil mit den entweichenden Dämpfen leicht etwas von dem unzersetzten Doppelsalze und selbst auch etwas fein zertheiltes Platin mechanisch mit fortgerissen werden kann. Man vermeidet diesen Verlust am besten dadurch, dass man das Doppelsalz vor dem Glühen nicht, wie dies bei anderen zu glühenden Niederschlägen geschieht, aus dem Filtrum in den Tiegel schüttet, sondern in dasselbe eingewickelt im Tiegel mit aufgelegtem Deckel lange Zeit mäfsig erhitzt, wodurch zuerst das Filtrum verkohlt, und bei etwas stärkerer Hitze Chlor und Chlorammonium entweicht, ohne die geringste Menge vom unzersetzten Doppelsalze oder vom reducirten Platin mechanisch mit sich fortzureifsen. Darauf wird bei halbgeöffnetem Deckel die Kohle des Filtrums auf die gewöhnliche Weise bei stärkerer Hitze verbrannt. Dies ist zwar etwas mühsamer als bei gewöhnlichen Glühungen von Niederschlägen, aber man vermeidet auf diese Art ganz einen Verlust von Platin.

Das Glühen des Salzes kann am besten in einem kleinen Porcellantiegel vorgenommen werden. Geschieht es in einem Platintiegel, so nimmt derselbe etwas an Gewicht zu, indem Platin sich mit der Masse des Tiegels verbindet, wodurch freilich die Genauigkeit des Resultates nicht leidet.

Sind die Quantitäten des Platinsalzes bedeutend, so ist es oft schwer, dasselbe durch blofse Erhitzung vollständig in Platin zu verwandeln; häufig wird daher Wasser, womit man letzteres behandelt, gelb gefärbt. Man befördert die vollständige Zersetzung auf die Weise, dass man auf das Salz vor oder während

des Glühens einige Krystalle von Oxalsäure legt. Am vollständigsten aber geschieht die vollständige Reduction in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas. Man bedient sich dazu eines Apparates, wie er S. 80 abgebildet worden ist. Es ist indessen hierbei zu bemerken, dass man das Salz zuerst sorgfältig auf die oben beschriebene Weise allein glühen muss, und nur zuletzt, wenn es schon fast gänzlich in Platin verwandelt worden, das Wasserstoffgas anwenden muss. Wenn dasselbe zu dem unzersetzten Salze geleitet wird, so kann ein starkes Stäuben desselben schwer verhindert werden.

Vollständiger noch, als durch Chlorammonium, kann das Platin durch Chlorkalium gefällt werden. Zu der concentrirten Platinauflösung in Königswasser setzt man nämlich so viel starken Alkohol, dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ungefähr 60 bis 70 Procent vom Volumen beträgt. Man fügt darauf eine concentrirte wässerige Auflösung von Chlorkalium hinzu. Der Niederschlag wird mit Spiritus ausgesüfst, der ungefähr 60 bis 70 Procent dem Volumen nach an Alkohol enthält, und zu welchem man etwas von einer concentrirten wässerigen Auflösung von Chlorkalium hinzugefügt hat. Es lässt sich dieser Niederschlag, wenn er nur gering ist, auf dieselbe Weise, wie der durch Chlorammonium erzeugte, glühen; er wird dadurch in eine Mengung von regulinischem Platin und Chlorkalium verwandelt. Das Geglühte behandelt man mit Wasser und löst das Chlorkalium auf, während das Platin zurückbleibt; dies wird geglüht und gewogen.

Geschieht das Glühen dieses Doppelsalzes in einem Platintiegel, so vermehrt sich das Gewicht desselben weit bedeutender, als durchs Glühen des Ammoniumplatinchlorids. Das Salz ist auch schwerer durchs Glühen vollständig zu zersetzen, und selbst wenn beim Glühen Oxalsäure angewandt worden ist, ist sehr häufig, bei der Behandlung des geglühten Salzes mit Wasser, die Auflösung des Chlorkaliums gelb gefärbt, besonders wenn gröfsere Mengen angewandt worden waren. Es ist daher nothwendig, wenn mehr als einige Decigramme des Salzes zu zersetzen sind, das Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas zu bewerkstelligen, das Gas indessen, um einen Verlust durch Stäuben zu verhüten, nicht eher in den Tiegel strömen zu lassen, als bis das Salz durch blofses vorsichtiges Glühen gröfstentheils schon zersetzt ist.

Trennung des Platins vom Silber. — Wenn beide Metalle mit einander legirt sind, so können sie in der Legirung nicht durch reine Salpetersäure getrennt werden, selbst wenn

die Menge des Silbers sehr bedeutend, und die des Platins nur unbedeutend ist. In diesem Falle bleibt, wenn die Legirung mit Salpetersäure gekocht worden ist, das Platin als feines Pulver ungelöst, und in der Säure suspendirt; es setzt sich nicht eher ab, als bis dieselbe mit Wasser verdünnt worden ist. Wird es nach dem Aussüfsen geglüht, so verpufft das Filtrum heftig, wodurch viel von dem daran haftenden Platin fortgeschleudert werden kann. Mit dem Silber indessen ist in der Salpetersäure eine gewisse Menge von Platin aufgelöst worden, ungefähr 10 Procent von der Menge in der Legirung. Aus der vom ungelösten Platin abfiltrirten Flüssigkeit, welche merkwürdiger Weise fast farblos oder sehr wenig gelblich gefärbt ist, und wenigstens nicht die den Platinoxydauflösungen eigenthümliche Farbe besitzt, kann das Silber durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt werden, aber in der davon getrennten Flüssigkeit kann das durch die Salpetersäure aufgelöste Platin, auch wenn sie durch Abdampfen zu einem kleinen Volumen gebracht worden ist, nicht, oder nur zu einem sehr kleinen Theile vermittelst Chlorkaliums oder Chlorammoniums gefällt werden.

Es ist also nicht möglich, die beiden Metalle der Legirung vermittelst Salpetersäure zu trennen, und quantitativ zu bestimmen. Dies kann aber genau durch Schwefelsäure geschehen. Man übergiefst die Legirung, am besten in einer geräumigen Platinschale, mit reiner concentrirter Schwefelsäure, die mit ungefähr dem halben Gewicht von Wasser verdünnt sein kann, und erhitzt sie damit so lange, bis keine Gasentwicklung mehr statt findet, und die Schwefelsäure in dicken Dämpfen sich zu verflüchtigen anfängt. Gewöhnlich hat das ungelöst zurückgebliebene Platin die Form der angewandten Legirung behalten, die zur Untersuchung zu dünnen Blechen ausgewalzt sein muss; aber bei Berührung mit einem Stabe oder Platinspaten zerfällt es zu einem blättrigen Pulver. Verdünnt man die saure Lösung des gelösten schwefelsauren Silberoxyds mit Wasser, so scheidet sich gewöhnlich ein grofser Theil des Salzes aus. Man löst es in vielem heifsen Wasser auf, kocht das rückständige Platin mit Wasser aus, und behandelt es noch einmal mit concentrirter Schwefelsäure auf die angeführte Art, um einen Rückhalt von Silber aus demselben auszuziehen. Das Platin wird darauf mit heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Chlorwasserstoffsäure getrübt wird.

Man fällt darauf die Auflösung des schwefelsauren Sil-

beroxyds durch Chlorwasserstoffsäure, und bestimmt das Silber als Chlorsilber.

Das ausgewaschene Platin wird nach dem Glühen gewogen. Wenn man es in Königswasser auflöst, und die Auflösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich bisweilen noch eine sehr geringe Menge Chlorsilber aus, dessen Menge man bestimmen muss.

Diese Methode der Trennung beider Metalle ist die genaueste und leichteste. Wollte man die Scheidung auf die Weise bewirken, dass man die Legirung mit Königswasser behandelt, um das Silber als Chlorsilber vom aufgelösten Platin zu trennen, so würde man hierbei auf ähnliche Schwierigkeiten stofsen, wie bei der Trennung des Goldes und Silbers vermittelst Königswassers, von welcher Trennung weiter unten die Rede sein wird. Enthält die Legirung etwas viel Silber, so wird sie von Königswasser sehr wenig angegriffen.

Trennung des Platins von anderen Metallen. — Durch gehörige Behandlung mit Chlorammonium oder mit Chlorkalium kann das Platinoxyd, oder vielmehr Platinchlorid, von sehr vielen aufgelösten Metallen getrennt werden, namentlich von allen denen, deren Chlorverbindungen im Alkohol löslich sind, wie z. B. vom Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Kupfer, Quecksilber u. s. w. Es ist hierbei aber nöthig, dass diese Chlormetalle ganz vollkommen durch Auswaschen mit Alkohol vom unlöslichen Platindoppelsalze befreit werden Hat man dies versäumt, und enthält letzteres, besonders das Ammoniumplatinchlorid nicht unbedeutende Mengen von manchen jener Chlormetalle, namentlich von den Chlorverbindungen des Eisens, und hat man durchs Glühen des Salzes für sich und in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas dasselbe reducirt, so enthält das reducirte Platin auch reducirtes Eisen, das mit ihm so fest verbunden ist, dass es weder durch langes Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, noch auch mit Salpetersäure davon getrennt werden kann. Auch Schwefelsäure, nicht nur verdünnte, sondern selbst concentrirte trennen dann das Eisen nur zum kleinsten Theile vom Platin. Am besten geht die Trennung durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, doch auch nach der Behandlung mit diesem Salze bleibt eine kleine Spur vom Eisen beim Platin.

Wenn man, um das Platin von diesen Metallen zu trennen, dasselbe durch Chlorkalium gefällt hat, so süfst man dasselbe

nach der oben angeführten Methode so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelammonium gefällt wird.

Durch Schwefelwasserstoffgas wird das Platin aus seinen sauren Auflösungen als Schwefelplatin gefällt, das aber an der Luft sich sehr leicht oxydirt. Man könnte es indessen dadurch doch von den Metalloxyden scheiden, die sich nicht durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren Auflösung niederschlagen lassen. — Es gelingt jedoch nicht, das Platin aus einer Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas zu fällen, die Alkohol enthält.

Macht man eine Platinauflösung durch Natron neutral oder alkalisch, und setzt einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzu, so löst sich das entstandene Schwefelplatin im Ueberschusse des Fällungsmittels auf. Hierdurch könnte es von den Metallen getrennt werden, deren Schwefelverbindungen im Ueberschusse des Schwefelammoniums unauflöslich sind. Doch ist es in jedem Falle besser, das Platin als Doppelsalz von Platinchlorid und Chlorkalium oder Chlorammonium zu fällen, und es so von anderen Oxyden in Auflösungen zu trennen.

Da das Platin, wenn es im metallischen Zustande mit anderen Metallen verbunden vorkommt, die für sich entweder in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure löslich sind, durch diese Säuren von jenen Metallen nicht getrennt werden kann, so müssen diese Legirungen in Königswasser gelöst werden, und das Platin aus der Auflösung, nachdem dieselbe durch gelindes Abdampfen zu einem geringeren Volumen concentrirt worden ist, auf die oben angeführte Art gefällt werden.

Es geht bisweilen an, in der Legirung das Platin von den anderen Metallen durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure auf die Weise zu trennen, wie es oben S. 248 bei der Trennung des Silbers vom Platin gezeigt worden ist. Besser aber ist es in jedem Falle, die Legirung zu diesem Zwecke mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu schmelzen, wodurch die fremden Metalle sicherer vom Platin getrennt werden.

Trennung des Platins vom Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Kupfer und Eisen. Analyse der in der Natur vorkommenden Platinerze. — Die Trennung des Platins von diesen Metallen, mit denen es im rohen Platinerze verbunden vorkommt, ist mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden, die erst durch **Berzelius** gehoben worden sind. Die Methode, die derselbe (**Poggen-**

dorff's Annal., Bd. XIII. S. 553.) vorschreibt, um das Platinerz zu analysiren, ist folgende:

Zuvörderst sondert man die Körner des rohen Platinerzes, welche sich durch ihr Ansehen von den übrigen unterscheiden, mechanisch von einander; dann versucht man, ob der Magnet einige von ihnen ausziehe. Der Platinsand enthält, aufser den durch Osann (Poggendorff's Annal., Bd. X. S. 315.) darin entdeckten Flitterchen von gediegenem Eisen, oft metallische Verbindungen von Eisen und Platin, welche nicht nur vom Magnete angezogen werden, sondern sogar selbst Polarität besitzen. Diese haben eine andere Zusammensetzung, als die unmagnetischen Körner. Man zieht sie mit dem Magnete aus und bestimmt ihre relative Menge.

Darauf behandelt man die Probe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Der Zweck hierbei ist, sie von dem Ueberzug von Eisenoxyd, mit dem sie oft bekleidet sind, zu befreien und das metallische Eisen aufzulösen. Dann wird die Menge des Eisens, welche auf diese Weise in der Probe gefunden ist, bestimmt.

Die Probe darf nicht geglüht werden, ohne dass man sie zuvor gewogen hat, denn sie bekleidet sich gewöhnlich dabei mit einer Haut von Eisenoxyd und nimmt an Gewicht zu. Es ist hinreichend, sie auf einer heifsen Sandkapelle zu trocknen.

Der Plan zu der eigentlichen Analyse würde sich nach der Menge und Natur der Bestandtheile des Platinerzes richten müssen; allein er bleibt für alle bis jetzt bekannten Platinerze, sowohl für die aus Asien, als für die aus Amerika, derselbe, da sie alle dieselben Bestandtheile, nur in etwas veränderten Verhältnissen, enthalten. Diese Bestandtheile, nach ihrer relativen Menge geordnet, sind: Platin, Eisen, Iridium, Kupfer, Rhodium, Palladium und Osmium. Iridium und Osmium finden sich in den Platinerzen in zwei verschiedenen Zuständen, entweder als wirklich legirt mit den übrigen Metallen, oder nur eingeschmolzen in deren Masse als kleine Partikeln von Osmium-Iridium. Im ersteren Falle lösen sie sich mit dem Platin auf; im letzteren bleiben sie ungelöst zurück, als glänzende weifse Flitterchen, die so zart und leicht sind, dass sie auf der Haut ausgestrichen werden können. Wenn gröfsere Körner von Osmium-Iridium zurückbleiben, so ist dies ein Beweis, dass man sie nicht gehörig ausgelesen hat. Es kann bisweilen von Wichtigkeit sein, ihre relative Menge zu bestimmen; dies geschieht am besten dadurch,

dass man das Uebrige auflöst — Ruthenium scheint nicht in der Auflösung der Platinerze zugegen zu sein, sondern nur einen Bestandtheil des Osmium-Irids auszumachen, welches aber zugleich sehr oft auch Platin enthält.

Man darf von der Probe keine zu grofse Quantität nehmen; 5 Gramm. sind schon zu viel, 2 Gramm. scheinen Berzelius am bequemsten. Indess muss man zuweilen, wenn es sich darum handelt, die Menge eines nur in sehr geringer Quantität darin befindlichen Bestandtheils mit aller Genauigkeit zu bestimmen, eine gröfsere Quantität auflösen, und dann alle übrigen Bestandtheile, aufser dem zu bestimmenden, vernachlässigen.

Berzelius bewerkstelligt die Lösung des gewogenen Metalls mittelst Königswassers in einer mit einer abgekühlten Vorlage versehenen Glasretorte. Die Säure, welche während des Auflösens überdestillirt, ist gelb; dies rührt nicht blofs vom Chlor her, sondern auch von den Bestandtheilen der Lösung, die während des Aufbrausens in einer feinen Wolke in die Höhe getrieben werden, und wegen des entweichenden Stickstoffoxydgases nicht wieder in die Retorte zurückfallen können. Sogar auch Flitterchen von Osmium-Iridium findet man auf diese Weise übergeführt. Die Säure wird abdestillirt, bis die Flüssigkeit die Consistenz eines Syrups hat und beim Erkalten gesteht. Die Salzmasse wird in möglichst wenigem Wasser gelöst, und die Lösung mit der gehörigen Vorsicht abgegossen. Der ungelöste Rückstand wird mit der übergegangenen Säure übergossen, und mit derselben abermals destillirt. Hierbei löst sich gewöhnlich, was beim ersten Male ungelöst blieb. Die Flüssigkeit wird ebenfalls bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt. Wenn das Destillat nicht farblos ist, muss es nochmals umdestillirt werden. Es enthält gewöhnlich Osmiumsäure, wovon dann bei dem Umdestilliren etwas verloren geht; allein die Quantität derselben ist im Allgemeinen sehr gering.

Das farblose Destillat wird mit Wasser verdünnt, und gesättigt entweder mit Ammoniak, oder wenn man dies zu kostbar finden sollte, mit Kalkhydrat; doch muss die Säure etwas in Ueberschuss bleiben. Durch die Sättigung wird beabsichtigt, dass das Schwefelwasserstoffgas, mit welchem man hernach die Flüssigkeit fällt, nicht durch den Einfluss der Säuren zersetzt werde. Diese Fällung muss in einer Flasche vorgenommen werden, welche zugepfropft werden kann und von der Flüssigkeit fast gefüllt wird. Sobald die Flüssigkeit freies Schwefelwasserstoff-

gas enthält, wird die Flasche zugepfropft und zum Klären hingestellt. Dazu sind bisweilen ein oder zwei Tage erforderlich. Das Klare wird mit einem Stechheber abgenommen, und das Schwefelosmium auf ein gewogenes Filtrum gebracht, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Theorie sollten in dem so erhaltenen Schwefelosmium 60,6 Proc Metall enthalten sein; allein man erhält es nicht frei von überschüssigem Schwefel und von Feuchtigkeit, auch oxydirt es sich etwas beim Trocknen. Nach einigen Versuchen mit gewogenen Quantitäten hat Berzelius gefunden, dass dies Schwefelosmium, so wie man es bei dem angeführten Versuche bekommt, 50 bis 52 Procent Osmium enthält, wie dies schon oben S. 230 bemerkt worden ist. Man könnte die Menge des Osmiums darin genauer durch Wasserstoffgas bestimmen (S. 231). Gewöhnlich aber sind die Quantitäten des Schwefelosmiums so gering, dass es von keinem Belange für die Analyse ist, ob man in der Berechnung des Osmiumgehalts dieses Präparates einen Fehler von einigen Procenten begeht.

Was nun die Metalllösung betrifft, so geschieht es bisweilen, dass nach der Auflösung der Salzmasse die Flüssigkeit nach Chlor riecht. Dies rührt von einer Zersetzung des Palladiumchlorids her. Die Lösung muss dann so lange in Digestion gestellt werden, bis aller Geruch nach Chlor verschwunden ist. Sollte dabei eine Trübung entstehen, so rührt diese vom Palladiumoxyd her, das man dann auflösen muss. Die Lösung filtrirt man durch ein gewogenes Filtrum, worauf die ungelösten Theile zurückbleiben. Diese bestehen aus Körnern von Osmium-Iridium, aus den erwähnten Flitterchen derselben Metallverbindung, aus Sandkörnern u. dergl., welche man vor der Analyse nicht entfernen konnte. Zuweilen erhält man überdies ein schwarzes, wie Kohle aussehendes Pulver, welches beim Waschen durch das Filtrirpapier gehen will. Dies ist Iridiumoxyd. Man bekommt es hauptsächlich, wenn das Königswasser zu viel Salpetersäure enthält. Bei der Concentration der Salzlösung oxydirt sich nämlich das Iridium durch die Salpetersäure, und es geht Chlor fort. Daraus entsteht der Nachtheil, dem jetzt schwer abzuhelfen ist, dass man das Iridium von dem Osmium-Iridium nicht abscheiden kann, weil beide in allen Flüssigkeiten unlöslich sind. Man muss folglich vom Anfange an danach trachten, diesem Uebelstande zuvorzukommen.

Die filtrirte Lösung wird mit dem Doppelten ihres Volumens an Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht vermischt, wodurch

sie ungefähr auf einen Alkoholgehalt von 60 Procenten ihres Volumens kommt. Nun setzt man eine concentrirte Lösung von Chlorkalium in Wasser hinzu, so lange, als dadurch noch etwas gefällt wird. Der Niederschlag besteht aus Kalium-Chloridsalz von Platin und Iridium, verunreinigt mit dem von Rhodium, und ein wenig mit dem von Palladium, wie überhaupt alle Krystalle etwas von der Mutterlauge mitnehmen. Der Niederschlag ist schön citronengelb, wenn er von Iridium frei ist, besitzt aber alle Nüancen vom Roth, vom Dunkelgelb bis zur Zinnoberfarbe, wenn er Iridium enthält. Er wird auf ein Filtrum gebracht und mit 60-procentigem Weingeist, dem eine geringe Menge von concentrirter Chlorkaliumlösung zugesetzt ist, ausgewaschen. Man wäscht ihn damit so lange, bis das Durchgehende nicht mehr von Schwefelwasserstoffgas gefällt wird.

Die analytischen Operationen zerfallen nun in die Behandlung A. des gewaschenen Niederschlages, und B. der weingeistigen Flüssigkeit.

A. Das gewaschene Doppelsalz wird getrocknet und höchst genau mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Natrons gemengt. Das Filtrum, mit dem, was nicht davon abgesondert werden kann, wird verbrannt, und die Asche, nachdem sie mit etwas kohlensaurem Natron vermischt worden, dem Uebrigen hinzugelegt. Das Ganze wird in einen Porcellantiegel gebracht und sehr gelinde erhitzt, bis die Masse durch und durch schwarz ist. Wenn dieser Versuch in einem Platintiegel angestellt wird, so setzt man sich der Gefahr aus, dass, was sehr leicht geschieht, die Tiegelmasse durch die Einwirkung des Alkali's mit dem Chloridsalze Chlorür giebt, wodurch man in der Analyse einen unerwarteten Ueberschuss bekommt.

Bei dieser Behandlung werden die Doppelsalze des Alkali's zerlegt, und das Platin, dessen Sauerstoff mit der Kohlensäure fortgeht, reducirt, während das Rhodium und Iridium oxydirt zurückbleiben, in einem Zustande, welcher erlaubt, das Platin von ihnen durch Auflösen abzusondern. Wenn man statt dessen, wie sehr häufig geschieht, die Fällung mit Chlorammonium bewirkt, so wird, bei Erhitzung des Niederschlages in einem Tiegel, sowohl das Rhodium, als auch das Iridium, neben dem Platin reducirt, und bei nachheriger Behandlung mit Königswasser wieder gelöst.

Die erhitzte Salzmasse wird mit Wasser ausgelaugt. Wenn

dadurch das meiste Salz fortgeschafft ist, wird verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um aus den Iridium- und Rhodiumoxyden das darin enthaltene Alkali auszuziehen, worauf diese ausgewaschen, getrocknet und geglüht werden. Man kann das Filtrum verbrennen und die Asche desselben abrechnen; allein es ist dabei zu bemerken, dass man dasselbe abgesondert verbrennen muss, damit die Oxyde nicht von den aus dem Papier entwickelten brennbaren Gasen reducirt werden. Darauf wägt man die Masse.

Nachdem dieses geschehen ist, schmelzt man sie in einem Platintiegel auf die Weise, wie es beim Rhodium (S. 222.) angegeben ist, mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an zweifach-schwefelsaurem Kali zusammen. Dies wird einige Male wiederholt, oder so oft, als sich der Fluss noch färbt.

Die Menge des Rhodiums lässt sich auf zweierlei Weise bestimmen. Entweder kann man das ungelöste Platin waschen, glühen und wägen, wo sich dann das aufgelöste Rhodiumoxyd, welches 71 Procent Metall enthält, aus dem Verluste ergiebt; oder man versetzt die Auflösung des sauren rhodiumhaltigen Salzes mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse, trocknet die Flüssigkeit ein, und glüht das Salz in einem Platintiegel. Nach Auflösung desselben in Wasser bleibt das Rhodiumoxyd zurück, welches man nun auf ein Filtrum bringt, wäscht, mit dem Filtrum verbrennt und durch Wasserstoffgas reducirt. Das erhaltene Metall wird dann gewogen. Am besten ist es, beide Methoden anzuwenden. Das so erhaltene Rhodium enthält zuweilen Palladium. Dies zieht man mit Königswasser aus, und fällt es aus der Lösung, nachdem dieselbe neutralisirt worden ist, mit Quecksilbercyanid. Das Gewicht des erhaltenen Palladiums wird von dem des Rhodiums abgezogen.

Nachdem das Rhodium ausgezogen ist, behandelt man die Metallmasse zunächst mit ganz verdünntem Königswasser, welches beim Digeriren reines Platin aus derselben auszieht. Die Lösung sieht von aufgeschlämmtem Iridiumoxyd sehr dunkel aus; nachdem sie sich aber geklärt hat, besitzt sie eine rein gelbe Farbe. Sie wird nun abgegossen. Jetzt giefst man concentrirtes, mit Chlornatrium versetztes Königswasser auf den Rückstand, und dunstet die Flüssigkeit zur Trockniss ab. Das Chlornatrium wird hinzugesetzt, um die Bildung von Platinchlorür zu verhindern. In dieser mehr concentrirten Säure löst sich etwas Iridium auf; allein, wenn man sie nicht anwendete, würde

eine merkbare Menge von Platin im Iridium bleiben. Bei Auflösung der eingetrockneten Masse bleibt das Iridiumoxyd zurück. Wenn man sie mit reinem Wasser wäscht, geht sie fast immer mit durchs Filtrum; man muss sie daher zur Absonderung der Platinlösung mit einer schwachen Chlornatriumlösung waschen, und um diese fortzuschaffen, mit einer schwachen Chlorammoniumlösung, von welcher das Zurückbleibende beim Glühen verflüchtigt wird. Der gewaschene Rückstand wird mit dem Filtrum verbrannt, durch Wasserstoffgas reducirt und gewogen. Die iridiumhaltige Lösung von Natronsalz wird mit kohlensaurem Natron vermischt, eingetrocknet und geglüht. Man erhält dann ein Gemenge von Platin und Iridiumoxyd, welches durch Auslaugen vom Salze befreit, und nun mit Königswasser behandelt wird, worauf das Iridiumoxyd zurückbleibt. Aus der Lösung fällt Ammoniak noch eine Spur von braunem Iridiumoxyd, welches jedoch nicht ganz von Platin frei ist. Das Iridiumoxyd wird reducirt, und das Metall zu dem früheren addirt. Um nun das Gewicht des Platins zu erhalten, hat man von dem gemeinschaftlichen Gewicht des Platins, Rhodiumoxyds und Iridiumoxyds das Gewicht des Rhodiumoxyds abzuziehen. Dann muss man zu dem erhaltenen Iridiummetall 12 Procent seines Gewichts addiren, um das Gewicht des Iridiumoxyds zu bekommen, welches man nun von dem noch übrigen Gewicht des Platins abzieht. Das Platin aus seinen Lösungen zu reduciren und sein Gewicht zu bestimmen, würde die Operationen nur verlängern, ohne die Genauigkeit zu erhöhen.

B. Behandlung der weingeistigen Flüssigkeit. Man giefst diese Flüssigkeit in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel, und leitet Schwefelwasserstoffgas in dieselbe, bis sie damit gesättigt ist. Man verschliefst alsdann die Flasche und lässt sie 12 Stunden lang an einem warmen Orte stehen, worauf alle Schwefelmetalle niedergeschlagen sein werden. Zuweilen ist dann die Flüssigkeit roth, entweder von Rhodium, oder von Iridium. Die Flüssigkeit wird filtrirt und der Alkohol abgedampft, wobei sich noch mehr Schwefelmetall absetzt, welches man dem vorher erhaltenen hinzufügt. Es besteht aus Schwefeliridium, Schwefelrhodium, Schwefelpalladium und Schwefelkupfer, während die durchgegangene Flüssigkeit Eisen, ein wenig Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan enthält. Bei der Verdunstung des Alkohols setzt sich in dem Gefäfse ein gleichsam fettes, übelriechendes Schwefelmetall ab, welches man nicht fort-

spülen kann. Nachdem die Lösung gänzlich von demselben abgespült worden ist, giefst man etwas Ammoniak in die Schale, wodurch es gelöst wird. Die Lösung wird nun in einen Platintiegel gegossen und zur Trockniss verdunstet; dann legt man die feuchten Schwefelmetalle darauf und röstet sie im Tiegel so lange, als noch etwas schweflichte Säure gebildet wird. Darauf übergiefst man die Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche sich grün oder gelblichgrün färbt, indem sie basisch schwefelsaures Kupferoxyd und basisch schwefelsaures Palladiumoxyd auflöst. Rhodium- und Iridiumoxyd, nebst etwas Platin, bleiben ungelöst.

Die Lösung in Chlorwasserstoffsäure wird mit Chlorkalium und Salpetersäure versetzt, und darauf zur Trockniss abgedampft; man bekommt dadurch eine dunkle Salzmasse, welche Chlorkalium, Kaliumkupferchlorid und Kaliumpalladiumchlorid enthält. Die beiden ersten dieser Salze, welche in Alkohol von 0,833 specifischem Gewicht löslich sind, werden durch denselben ausgezogen; das Palladiumsalz aber, welches dabei ungelöst bleibt, wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht und mit Alkohol gewaschen. Es enthält 28,84 Procent Palladium. Man kann die Salzmasse auch in siedend heifsem Wasser auflösen, mit Quecksilbercyanid fällen, und auf diese Weise den Palladiumgehalt bestimmen; allein diese Methode ist umständlicher. Sie verdient indess den Vorzug, wenn man zu viel Chlorkalium durch den Alkohol auszuziehen hat.

Die weingeistige Lösung des Kupfersalzes enthält eine Spur von Palladium, welche jedoch ganz vernachlässigt werden kann. Die Lösung wird zur Verjagung des Alkohols abgedampft, und das Kupfer entweder mit reiner Kaliauflösung, oder, nach einem Zusatze von Schwefelsäure, mit Eisen gefällt. Will man das Palladium von diesem Kupfer trennen, so löst man es in Salpetersäure, neutralisirt die Lösung, und vermischt sie mit Quecksilbercyanid, wodurch zuweilen ein äufserst geringer Niederschlag von kupferhaltigem Cyanpalladium entsteht, welchen man abfiltrirt, mit dem Filtrum verbrennt, und auf diese Weise seinem Gewichte nach bestimmt. Gewöhnlich ist die Menge desselben so gering, dass sie nicht gewogen werden kann.

Bevor Berzelius mit dem Kaliumpalladiumchlorid bekannt geworden war, versuchte er, das Palladium durch Quecksilbercyanid zu fällen; allein er fand, dass man dadurch aus einer kupferhaltigen Palladiumlösung einen grünlichen Niederschlag

bekommt, welcher beim Trocknen dunkel wird und Kupfer enthält. Er wusste nun keinen anderen Ausweg, als dass er die Metalle mit Schwefelsäure verband, die Lösung zur Trockniss brachte, und das Salz eine Weile gelinde glühte, wodurch das Palladiumsalz in ein basisches verwandelt wurde, das in Wasser unlöslich ist. Aber diese Operation erfordert viele Vorsicht, damit nicht entweder das Kupfersalz durch eine zu starke Hitze zersetzt wird, oder das Palladiumsalz durch eine zu geringe unzersetzt bleibt.

Die gerösteten Schwefelmetalle, welche die Chlorwasserstoffsäure nicht gelöst hat, werden mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, so oft als dieses sich noch färbt. Sie enthalten weit mehr Rhodium, als das zu Anfange der Analyse gefällte Kaliumplatinchlorid, und mit ihnen wird eben so verfahren, wie oben angegeben worden, auch in Bezug auf einen Hinterhalt von Palladium, welcher hier gewöhnlich ist. Die mit zweifach-schwefelsaurem Kali ausgezogene Masse wird mit Königswasser behandelt, welches ein wenig Platin löst und Iridiumoxyd zurücklässt.

Die eingekochte Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelmetalle gefällt worden sind, enthält nur Eisen, in Form des Chlorürsalzes, eine geringe Menge Iridium und Rhodium, nebst einer Spur von Mangan. Sie wird mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt und bis zur vollständigen Oxydation des Eisens aufgekocht, worauf man das Eisenoxyd mit Ammoniak niederschlägt, wäscht, glüht und wägt. Dieses Eisenoxyd enthält Iridium und Rhodium, beide in einem solchen Zustande, dass sie mit dem Eisenoxyde durch Chlorwasserstoffsäure gelöst werden. Bei dieser Auflösung bleibt, in Folge der Zersetzung eines kieselhaltigen Minerals, von dem das Platinerz gewöhnlich einige Körner enthält, etwas Kieselsäure ungelöst zurück, doch gewöhnlich in zu geringer Menge, um in Rechnung gezogen werden zu dürfen. Das Eisenoxyd wird durch Wasserstoffgas reducirt, und das Metall in Chlorwasserstoffsäure, die man zuletzt erwärmt, aufgelöst. Es bleibt alsdann eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers ungelöst zurück. Dieses enthält die Metalle in einem noch nicht recht ausgemittelten Zustande, weil es bei einer äufserst geringen Hitze mit einer Feuererscheinung decrepitirt. In einem bedeckten Gefäfse giebt es viel Wasser, aber keine Feuererscheinung. Nach dem Glühen an offener Luft wird es gewogen, und es hat nun denselben Oxydationsgrad wie im Eisenoxyd. Man

zieht hierauf sein Gewicht von dem des Eisenoxyds ab, und berechnet aus dem Gewichte des letzteren das des Eisens.

Die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit enthält noch Iridium und Rhodium. Sie wird, nachdem sie zur Zersetzung der Ammoniaksalze mit der hinreichenden Menge von kohlensaurem Natron versetzt ist, zur Trockniss abgedampft, und der Rückstand bis zum gelinden Glühen erhitzt. Darauf löst man das Salz in Wasser, wobei die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben. Erhitzt man den Rückstand zu stark, so wird die Salzlösung gelb, und sie enthält etwas von den Oxyden aufgelöst. Diesem Uebelstande ist indess durch eine mäfsige Hitze zuvorzukommen. Die Quantität des Mangans in den Metalloxyden ist kaum gröfser, als zur Erkennung desselben erforderlich ist, und bei einer Probe von 2 Gramm. durchaus unwägbar. Sie wird aus den gewaschenen Oxyden mit Salzsäure ausgezogen.

Um die gar zu grofse Menge von kleinen Operationen zu vermeiden, hebt Berzelius die Oxyde von Rhodium und Iridium, welche aus dem Eisenoxyde und der Salzmasse erhalten werden, bis zur Behandlung der Schwefelmetalle mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf, wo er sie dann diesen hinzufügt und mit ihnen analysirt.

Eine andere Methode, die Platinerze zu analysiren, ist von Fr. Döbereiner (Annalen der Pharmacie, Bd. XIV. S. 255.) angegeben worden. Sie gründet sich darauf, dass Iridium, Rhodium, Kupfer, Eisen und gröfstentheils auch Palladium aus ihren Auflösungen durch Kalkmilch oder durch Kalkwasser schon im Dunkeln gefällt werden, während dies beim Platin erst der Fall ist, wenn die Auflösung dem Sonnenlichte ausgesetzt wird.

Bei der Auflösung des Platinerzes befolgt Döbereiner die bekannte Weise, nur mit der Abänderung, dass er gleich anfangs die erforderlich scheinende Menge Salpetersäure, und hierauf nur nach und nach die gehörige Menge von Chlorwasserstoffsäure auf das Erz wirken lässt. Ist letztere vollkommen zersetzt, d. h. ist ihr Chlor vollständig an Metall getreten, so fängt der erhitzte Inhalt der Retorte an zu stofsen, was jedesmal anzeigt, dass es an Chlorwasserstoffsäure fehlt — Das wiederholt rectificirte Destillat wird mit Kalkmilch oder einem Alkali beinahe gesättigt, und mit ameisensaurem Alkali in der Siedhitze behandelt, wobei unter Entwicklung von Kohlensäuregas ein blaues Pulver zu Boden fällt, das metallisches Osmium ist (S. 232).

Die Auflösung des Platinerzes wird filtrirt, und auch der

17*

Rückstand in der Retorte auf das Filtrum gespült. Die nach dem Auswaschen und Trocknen auf dem Filtrum zurückbleibende Materie wird auf Chlorsilber, vermittelst Ammoniak, geprüft, und im Falle dies vorhanden, durch Ammoniak davon getrennt, worauf der Rückstand mit dem Filtrum geglüht und gewogen wird.

Die filtrirte Auflösung des Erzes, nebst dem Auswaschwasser, wird an einem dunklen Orte so lange mit sehr dünner Kalkmilch vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem grofsen Ueberschusse von Kalkwasser vermischt, hierauf an einem dunklen Orte möglichst schnell filtrirt, und der auf dem Filtrum gesammelte Niederschlag noch mit kaltem Kalkwasser ausgewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles gebildete Platinchlorid, etwas Palladiumchlorür und so viel Kalk aufgelöst, dass sie am Sonnenlichte ganz in die gelblichweifse Verbindung von Chlorcalcium und Platinoxyd-Kalkerde, und in chlorcalciumhaltiges Wasser zerfällt. Sie wird mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert (wodurch die Trübung, wenn diese entstanden war, wieder verschwindet), und an einem warmen Orte mit metallischem Zink in Berührung gesetzt. Nach der vollständigen Ausscheidung des Platins, welche an der Farblosigkeit der überstehenden Flüssigkeit erkannt wird, giefst man diese ab, befreit das Zink von dem anhängenden Platin vermittelst einer Feder und verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und hierauf das Platin von dem anhängenden Zinke durch Waschen mit der nämlichen Säure. Das Platin wird hierauf, ohne auf ein Filtrum gebracht zu werden, wodurch man einen Verlust erleiden könnte, in dem Gefäfse selbst mit kochendem Wasser ausgewaschen, und zuletzt mit Salpetersäure behandelt, die ganz frei von Chlorwasserstoffsäure sein muss, wodurch das Palladium aufgelöst wird. Das von der salpetersauren Flüssigkeit befreite und gut ausgewaschene Platin ist in seinen Eigenschaften fast ganz demjenigen Platin gleich, welches durch Reduction einer Platinauflösung, vermittelst organischer Substanzen, erhalten wird. Da es, wie jeder Platinmohr, Sauerstoffgas absorbirt, jedoch der so erhaltene im schwächeren Grade, so muss es geglüht werden, wodurch auch die in ihm enthaltene Kohle, welche es aus dem Zink aufgenommen hat, zu Kohlensäure oxydirt wird. Das Glühen muss in einem bedeckten Platintiegel geschehen, weil sonst leicht durch das statt findende Verpuffen etwas herausgeworfen werden könnte.

Die palladiumhaltige salpetersaure Flüssigkeit wird darauf mit kohlensaurem Natron beinahe neutralisirt, und durch Quecksilbercyanid gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird feucht auf dem Filtrum aufbewahrt, bis das später zu erhaltende Cyanpalladium und Cyankupfer dazu gebracht werden kann. — Wird das durch Zink reducirte Gemenge von Platin und Palladium nicht gut ausgewaschen, so löst sich bei Behandlung desselben mit Salpetersäure, wegen der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure, etwas Platin auf, welches bei Gegenwart eines Zinksalzes durch Erwärmung vom Quecksilbercyanid gefällt wird, worauf man zu achten hat.

Der durch Kalkerdehydrat und Kalkwasser aus der Platinerzauflösung erhaltene und mit Kalkwasser ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und das in ihm enthaltene Palladium und etwas Kupfer durch Quecksilbercyanid gefällt; ist die Auflösung sauer, so wird sie vorher mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Der durch Quecksilbercyanid erhaltene Niederschlag wird zu dem Niederschlage des früher erhaltenen Cyanpalladiums gegeben, gut ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filtrum verbrannt. Die geglühte Masse, aus Palladium und Kupfer bestehend, wird in Salpetersäure aufgelöst, wobei gewöhnlich etwas Kohle zurückbleibt; die saure Auflösung wird mit kohlensaurem Natron beinahe gesättigt, und in einem geräumigen Gefäfse mit einem ameisensauren Alkali und etwas freier Essigsäure erhitzt, wodurch unter sehr stürmischer Entwicklung von Kohlensäuregas das Palladium reducirt wird. Hat die Gasentwicklung aufgehört, und entsteht bei einem neuen Zusatze von ameisensaurem Alkali kein weiteres Aufbrausen, so ist das Palladiumsalz vollständig reducirt. Das Palladium wird, nachdem es gut ausgewaschen und getrocknet worden ist, gewogen. — Aus der durch ameisensaures Alkali vom Palladium getrennten Flüssigkeit kann das Kupfer, vermittelst Fällung durch Kalihydrat, bestimmt werden.

Die durch Quecksilbercyanid gefällte und abfiltrirte Flüssigkeit, wie das Auswaschwasser des Niederschlages, werden unter Zusatz von Chlorammonium zur Trockniss verdampft, und die trockene Masse mit Weingeist von 0,833 specif. Gewicht, in welchem die Doppelsalze von Iridium- und Rhodiumchlorid mit Chlorammonium unauflöslich sind, und das Eisenchlorid auflöslich ist, behandelt. Schon beim Abdampfen der wässerigen Auflösung setzen sich die Krystalle des Rhodiumchlorid-Chloram-

moniums nur mit sehr wenig vom Doppelsalze des Iridiumchlorids gemengt, ab, und können entfernt und für sich mit Alkohol abgewaschen werden. — Die im Weingeist unlöslichen Salze werden getrocknet und geglüht. Vermuthet man, dass der Rückstand noch Eisen enthalte, so wird er durch Chlorwasserstoffsäure davon befreit, und die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit mit der alkoholischen Auflösung gemischt.

Um das Iridium vom Rhodium zu trennen, bedient man sich der von Berzelius angegebenen Methode vermittelst zweifach-schwefelsauren Kali's (S. 229).

Die alkoholische Flüssigkeit enthält aufser Eisenchlorid das durch Zersetzung des Quecksilbercyanids gebildete Quecksilberchlorid, und kann noch Spuren von Kupfer enthalten. Um diese von einander zu trennen, wird die vom Alkohol befreite Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, und das entstehende Schwefelquecksilber und Schwefelkupfer abfiltrirt. Der Niederschlag wird geglüht, der kupferhaltige Rückstand in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Kupferoxyd durch Kalihydrat gefällt. In der durchs Erhitzen vom Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit wird das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt und durch Ammoniak gefällt.

Diese Methode von Döbereiner kann in etwas abgeändert werden.

Der Niederschlag, der durch Kalkmilch und Kalkwasser in der Platinauflösung entstanden ist, wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron das Palladium mit Cyanquecksilber gefällt. Der Niederschlag enthält aufser Palladium und Kupfer auch Eisen. Man schmelzt ihn mit zweifach-schwefelsaurem Kali, löst die Masse in Wasser, und reducirt das Palladium aus der Auflösung durch ameisensaures Natron. In der vom Palladium abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das Kupferoxyd vom Eisenoxyd durch Schwefelwasserstoffgas.

Die Flüssigkeit, die vom Niederschlage getrennt worden ist, der durch Cyanquecksilber entstand, wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Trockniss abgedampft. Der trockene Rückstand wird mit Alkohol behandelt, wobei Natriumrhodiumchlorid ungelöst zurückbleibt (S. 223), welches mit Alkohol ausgewaschen wird. Es wird dieses in heifsem Wasser aufgelöst, die Auflösung mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, und das Rhodiumoxyd durch Wasserstoffgas reducirt (S. 222).

Aus der vom Rhodiumsalze getrennten Flüssigkeit wird der Alkohol verjagt, und das Iridium durch kohlensaures Natron gefällt (S. 228). Wird das gefällte Iridiumoxyd mit Königswasser behandelt, so wird es dadurch zugleich von der gefällten kohlensauren Kalkerde gereinigt.

Aber dieses Iridium enthält noch eine nicht unbedeutende Menge von Platin. Denn nach der Methode von Döbereiner erhält man zwar das Platin ziemlich rein von den es begleitenden Metallen, aber die ganze Menge desselben bleibt nicht vollständig aufgelöst, wenn die Auflösung des Erzes in Königswasser mit Kalkmilch und Kalkwasser, selbst im Dunkeln, gefällt wird. Je länger man das Ganze stehen lässt, desto mehr Platin wird gefällt. Von allen Metallen, die in der Auflösung sind, wird bei der Behandlung mit Kalkmilch, nach Claus, das Oxyd des Rhodiums zuerst gefällt, dann das des Osmiums, Palladiums, Iridiums, und endlich das des Platins. Wenn indessen vom Iridium etwas aufgelöst bleibt, so wird das Iridiumchlorid durch Kalkmilch in Sesquichlorür umgewandelt, und dieses, wenn man das Platinchlorid durch Chlorammonium fällt, nicht niedergeschlagen, weil es mit dem Chlorammonium ein auflösliches Doppelsalz bildet. Dies ist der Grund, weshalb man nach der Methode von Döbereiner ein ziemlich reines Platin erhalten kann, obgleich diese Methode zu einer quantitativen Untersuchung nicht geeignet ist.

Zur Analyse der Arten des Osmium-Irids, welche zugleich nicht unbedeutende Mengen von Platin, auch Ruthenium und Rhodium enthalten, und die oft, wenn die Menge des Osmiums in ihnen unbedeutend ist, gediegenes Iridium genannt werden, schlägt Claus folgende Methode vor.

Die Legirung wird nach seiner Methode aufgeschlossen (S. 240), und die erhaltene Auflösung in Wasser einige Augenblicke mit einer concentrirten Auflösung von Borax erwärmt, wodurch ein starker schwarzer Niederschlag entsteht.

Der Niederschlag wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, und sodann nach einem Zusatz von Salpetersäure der Destillation unterworfen. Es wird dadurch das Osmium als Osmiumsäure verflüchtigt, deren Menge man bestimmt (S. 230); indessen ist es nothwendig, die Destillation bis zur Trockniss fortzusetzen. Das trockene salpetersaure Salz wird in einem silbernen Tiegel mit einem Gemenge von Kalihydrat und salpetersaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser

behandelt, und das Ungelöste noch einmal mit jenen Substanzen geschmolzen.

Aus der mit Wasser behandelten Masse löst sich rutheniumsaures Kali auf; aus der Auflösung wird durch Neutralisation mit Schwefelsäure oder besser mit Salpetersäure das Ruthenium als Sesquioxydul gefällt (S. 244). Das Ungelöste, welches gröfstentheils aus Rhodiumoxyd besteht, wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, welche noch eine kleine Menge von Rutheniumoxyd auflöst, das durch Abdampfen der Lösung und Glühen der trockenen Masse in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas als metallisches Ruthenium erhalten werden kann. Das erhaltene Rhodiumoxyd muss man noch mit Ammoniak behandeln, welches daraus etwas Chlorsilber auflöst, das durch Anwendung des silbernen Tiegels in das Oxyd gekommen ist. Das gereinigte Rhodiumoxyd wird mit Wasserstoffgas reducirt (S. 222).

Die Flüssigkeit, die von dem durch Borax entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, wird, mit einem grofsen Ueberschusse von Salpetersäure vermischt, bis fast zur Trockniss destillirt. Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird dann mit Wasser vermischt, darauf eine concentrirte Auflösung von Chlorammonium hinzugefügt, und der entstehende schwarze krystallinische Niederschlag mit einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium ausgewaschen. Durchs Glühen giebt er ein unreines Iridium. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockniss abgedampft, der trockene Rückstand mit kohlensaurem Natron gemengt, geglüht, und mit Wasser ausgewaschen, worauf ebenfalls eine geringe Menge von unreinem Iridium zurückbleibt.

Die beiden Mengen des erhaltenen unreinen Iridiums müssen jede für sich behandelt werden. In der ersten gröfseren Menge ist die ganze Menge des Platins enthalten, welches in dem Osmium-Iridium enthalten war; die zweite geringere Menge enthält kleine Antheile von Rhodium und Ruthenium, welche der Fällung durch Boraxauflösung entgangen waren.

Die erste Menge digerirt man einige Tage hindurch mit schwachem Königswasser; aus der erhaltenen Lösung wird nach der unten S. 265 anzuführenden Methode durch Chlorammonium reines Ammoniumplatinchlorid gefällt, aus dem der Platingehalt durch Glühen bestimmt wird. Man zieht das Gewicht desselben von dem des unreinen Iridiums ab, und erhält so die Menge des reinen Iridiums.

Die zweite Menge des unreinen Iridiums wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch etwas Kupferoxyd aufgelöst wird, dessen Menge man bestimmt. Darauf wird das Iridium mit Königswasser behandelt, wodurch noch Spuren von Platin, das eine äufserst geringe Menge von Iridium enthält, ausgezogen werden. Das rückständige Iridium wird nach der Behandlung mit Wasserstoffgas seinem Gewichte nach bestimmt.

Eine andere Methode, welche Claus vorschlägt, um das Platin in Auflösungen von den dasselbe begleitenden Metallen zu trennen, ist folgende:

Die Lösung wird mit Salpetersäure und einem grofsen Ueberschuss von Chlorkalium vermischt, und durch Eindampfen stark concentrirt. Schon beim Eindampfen bildet sich ein starker krystallinischer, rothbrauner Absatz von den Doppelsalzen des Chlorkaliums mit Platin- und Iridiumchlorid, welcher sich beim Erkalten noch vermehrt. In der rothbraunen sauren Auflösung bleiben Rhodium, Ruthenium, Eisenchlorid u. s. w. aufgelöst, aber noch mit Iridium verunreinigt.

Die unlöslichen Doppelsalze werden getrocknet, mit einer gleichen Menge von trockenem kohlensauren Natron gemengt, und gelinde erhitzt, um nach der Methode von Berzelius das Iridium vom Platin zu trennen (S. 254). Das in Königswasser aufgelöste Platin enthält noch etwas Iridium. Um dies zu trennen, wird nach Claus die Lösung des unreinen Platins in einer Porcellanschale abgedampft, und die trockene Masse in einem Sandbade einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt; man löst sie alsdann in Wasser auf, und vermischt die Lösung mit Chlorammonium, wodurch ein fast reines Platinsalz niederfällt, während das Iridium in der Auflösung bleibt. Diese Trennung des Platins vom Iridium gründet sich darauf, dass Iridiumchlorid sich durch die Einwirkung einer Hitze von 200° C. in Iridiumsesquichlorür verwandelt, das mit Chlorammonium ein leicht auflösliches Doppelsalz bildet, während das Platinchlorid nicht dadurch verändert wird.

Ein anderes Mittel zur Trennung kleiner Mengen Iridium vom Platin gründet sich darauf, dass Iridium aus einer schwefelsauren Auflösung sich nicht durch Chlorammonium niederschlagen lässt. Man setzt deshalb zur Lösung des unreinen Platins etwas Schwefelsäure, verdampft dieselbe bis zur Trockniss, löst den Rückstand in Wasser auf, und fällt die Lösung mit Chlorammonium. Durchs Glühen des erhaltenen Doppelsalzes erhält man ein reines Platin, ohne Beimengungen von Iridium.

Das Iridiumoxyd, welches bei der Behandlung mit Königswasser zurückbleibt, enthält noch aufserordentlich kleine Spuren von Rhodium, Ruthenium und Osmium, von welchen es vollkommen zu trennen, aufserordentlich schwer ist.

Die rothbraune saure Auflösung, welche von den Doppelsalzen des Platins und Iridiums abfiltrirt worden ist, und die Chloride des Rhodiums, des Rutheniums, Eisens u. s. w. enthält, kann auch noch, wie oben erwähnt wurde, Iridium enthalten. Um dies zu sehen, kann man einen abgemessenen kleinen Theil der Auflösung mit kohlensaurer Kalkerde versetzen. In der Kälte wird dadurch nur Eisenoxyd gefällt, und die Flüssigkeit bekommt eine rothe Farbe durch Rhodiumchlorid. Zeigt sie aber eine rothbraune Farbe, so enthält sie noch Iridium. Der andere Theil der Auflösung muss dann noch abgedampft werden, damit das Iridium sich als Kaliumiridiumchlorid abscheide. Man kann darauf das Rhodium durch metallisches Zink oder Eisen fällen. Das gefällte schwarze Metall wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, um es ganz von dem fällenden Metalle zu reinigen, und darauf mit Wasser ausgewaschen. Es enthält noch kleine Mengen von Iridium und Ruthenium. Um es davon vollständig zu reinigen, mengt man es mit zwei Theilen Chlornatrium, und behandelt das Gemenge mit Chlorgas in einer Glasröhre bei nicht zu starker Erhitzung. Man löst die erhaltene Masse in Wasser auf, concentrirt die Lösung durch Abdampfen, ohne sie jedoch zur völligen Trockniss zu bringen, und übergiefst sie mit Alkohol. Dieser löst die Doppelsalze des Iridiums und des Rutheniums auf, und lässt das Natriumrhodiumchlorid ungelöst zurück. Aus diesem Salze erhält man das Rhodium durch Behandlung mit Wasserstoffgas metallisch (S. 222).

Wenn ein gefälltes Ammoniumiridiumchlorid kleine Mengen des Platindoppelsalzes enthält, so kann man es am besten von demselben auf folgende Weise trennen. Man zerreibt das Iridiumsalz zu einem ganz feinen Pulver, übergiefst dasselbe mit 8 Theilen Wasser, und lässt durch das Gemenge einen Strom von schweflichter Säure streichen. Das Iridiumsalz löst sich dann leicht in der Säure auf, und das Platinsalz bleibt mit seiner gelben Farbe ungelöst zurück. Wenn diese Methode sich auch wohl nicht gut zu quantitativen Untersuchungen eignet, so ist sie doch sehr gut anzuwenden, um kleine Verunreinigungen von Platin im Iridium zu entdecken.

---

# XXXVI. Gold.

**Bestimmung des Goldes und des Goldoxyds.** — Um Gold in seinen Auflösungen quantitativ zu bestimmen, reducirt man es. Dies kann auf verschiedene Weise mit gleich gutem Erfolge geschehen. Man wendet dazu z. B. eine Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von Eisenchlorür an. Gewöhnlich wird die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul genommen, wodurch das Gold aus seinen Auflösungen als ein feines braunes Pulver gefällt wird. Enthält die Auflösung blofs Goldchlorid, so muss zu der Auflösung noch Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt werden, damit bei längerer Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Eisenoxydulauflösung nicht Eisenoxyd aus derselben ausgeschieden und mit dem reducirten Golde gefällt wird. Das Gold wird durch die Eisenoxydulauflösung vollständig reducirt; es ist indessen gut, das Ganze nach dem Zusatze des Eisenoxydulsalzes an einem mäfsig warmen Orte einige Zeit stehen zu lassen. Man filtrirt darauf das reducirte Gold, glüht es schwach und wägt es; das Glühen kann in einem kleinen Porcellantiegel, aber auch in einem Platintiegel geschehen.

Enthält die Goldauflösung viel Salpetersäure, was gewöhnlich der Fall ist, da man das Gold und viele seiner Legirungen in Königswasser aufzulösen pflegt, so muss man bei der Reduction des Goldes vorsichtiger sein, weil das in der Auflösung enthaltene Königswasser leicht etwas des reducirten Goldes wieder auflösen kann. Es ist daher gut, vor dem Zusatze von schwefelsaurem Eisenoxydul die Auflösung so weit abzudampfen, bis alle Salpetersäure verjagt worden ist und Chlor sich zu entwickeln anfängt. Man setzt darauf allmälig Chlorwasserstoffsäure zur Flüssigkeit, während man sie durch längeres Erhitzen concentrirt; es wird auf diese Weise die Salpetersäure zerstört und Chlor gebildet. Die Auflösung wird darauf mit Wasser verdünnt und mit einer hinlänglichen Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt. Hat man die Auflösung bis zur Trockniss abgedampft, so muss man aufser Wasser noch freie Chlorwasserstoffsäure zur abgedampften Masse hinzusetzen. Sollte beim Abdampfen der Auflösung schon vor dem Zusatze der schwefelsauren Eisenoxydulauflösung Gold ausgeschieden werden, so schadet

dies nicht; es ist dies aber immer der Fall, wenn man die Flüssigkeit so lange abdampft, bis Chlor sich zu entwickeln anfängt und Goldchlorür gebildet wird.

Wird eine Goldauflösung, welche viel Salpetersäure enthält, nicht abgedampft, so muss wenigstens die Menge des hinzugesetzten schwefelsauren Eisenoxyduls beträchtlich sein, damit durch dasselbe die Salpetersäure zerstört werde.

Das Gold kann auch reducirt werden, wenn man zu der Auflösung desselben eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul setzt. Diese Methode, das Gold als Goldoxydul niederzuschlagen, ist indessen nicht so gut, als die so eben angeführte. Die Auflösung darf dabei nicht zu viel Salpetersäure enthalten, und der entstandene Niederschlag muss stark geglüht werden, damit alles etwa darin enthaltene Quecksilber daraus verjagt wird.

In sehr vielen Fällen kann man sich mit Vortheil der Oxalsäure oder der oxalsauren Salze zur Reduction des Goldes bedienen. Wendet man eine Auflösung von reiner Oxalsäure an, so wird das Gold zwar langsam, aber vollständig reducirt. Die Goldauflösung muss mit der Oxalsäure ziemlich lange, ungefähr 24 bis 48 Stunden, warm digerirt werden. Während der Reduction des Goldes findet eine Entwicklung von Kohlensäure statt, weshalb man Sorge tragen muss, dass nichts von der Flüssigkeit durch Spritzen verloren geht Es wird hierdurch das Gold oft gröfstentheils in feinen gelben Lamellen, die sich bei kleinen Mengen Gold an die Wände des Gefäfses ansetzen, reducirt und weniger als Pulver, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul.

Will man ein oxalsaures Salz zur Reduction des Goldes anwenden, so kann man nur ein solches nehmen, dessen Base mit der Chlorwasserstoffsäure ein im Wasser lösliches Chlormetall, und auch, wenn Salpetersäure zugegen ist, mit der Salpetersäure eine im Wasser lösliche Verbindung bildet. Die Auflösung muss übrigens hinreichend freie Chlorwasserstoffsäure enthalten, um das oxalsaure Salz zersetzen zu können. Ist zu viel Salpetersäure in der Auflösung, so kann ebenfalls, wie bei der Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul, das Königswasser etwas reducirtes Gold wieder auflösen; man muss daher auf dieselbe Weise, wie es vorher beschrieben ist, die Salpetersäure vertreiben.

Das Gold kann noch durch viele andere Substanzen, beson-

ders organische, niedergeschlagen werden, doch scheinen die so eben erwähnten hierzu die vorzüglichsten zu sein. Bei einem Ueberschusse von Kali fällen fast alle organische Substanzen das Gold als Oxydul in Form eines schwarzen Pulvers aus seinen Auflösungen.

Wenn in einer Auflösung blofs Gold und kein anderes Metall enthalten ist, so könnte man wohl die Auflösung bis zur Trockniss abdampfen und die trockene Masse glühen, wobei metallisches Gold allein zurückbleiben würde, wenn sonst keine feuerbeständige Substanzen in der Auflösung zugegen sind. Indessen dann ist das Gold auf der ganzen Oberfläche des Gefäfses ausgebreitet, lässt sich schwer von den Wänden des Gefafses trennen, und kann daher schwerer gesammelt werden, als wenn es durch eine reducirende Substanz niedergeschlagen worden ist.

Trennung des Goldes und des Goldoxyds von anderen Metallen und Metalloxyden. — Diese Scheidung kann nach verschiedenen Methoden geschehen. Ist das Gold als Oxyd oder Chlorid in Auflösungen enthalten, so kann man es in denselben von sehr vielen Metalloxyden auf die Weise trennen, dass man es aus den Auflösungen, nachdem dieselben vermittelst Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden sind, durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder durch Oxalsäure fällt; die meisten Metalloxyde, deren Metalle eine gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen, werden durch diese Reagentien nicht gefällt. In den meisten Fällen ist jedoch bei solchen Trennungen die Reduction des Goldes vermittelst Oxalsäure vorzuziehen, da in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die Oxyde der anderen Metalle schwerer bestimmt werden können, wenn in derselben grofse Mengen von aufgelöstem Eisen enthalten sind, und sie von diesem erst getrennt werden müssen.

Wenn das Gold vermittelst Oxalsäure von anderen Metallen aus Auflösungen getrennt werden soll, so muss man nicht vergessen, zu der Auflösung eine hinreichende Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen. Sehr viele Metalloxyde bilden nämlich mit der Oxalsäure im Wasser unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen, welche aber in einer gehörigen, nicht zu geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind.

In der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt

man nun die Substanzen, welche mit dem Golde oder dem Goldoxyde verbunden waren, nach Methoden, die im Vorhergehenden beschrieben worden sind. Auf diese Weise kann man das Gold vom Kupfer, Uran, Wismuth, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan, oder von den Oxyden derselben, so wie von Erden und Alkalien trennen. Diese Methode kann nicht angewandt werden, wenn Silber oder grofse Mengen von Blei vom Golde getrennt werden sollen, da deren Chlorverbindungen in sauren Auflösungen theils unlöslich, theils sehr schwerlöslich sind. Es ist auch nicht rathsam, das Gold in Auflösungen vermittelst Oxalsäure vom Platin zu trennen, obgleich letzteres durch Oxalsäure nicht wie das Gold regulinisch gefällt wird.

Man kann das Gold vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus einer sauren verdünnten Auflösung fällen, und es dadurch von den Substanzen trennen, die aus der sauren Auflösung nicht durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. Man muss aber das Gas nicht durch die Auflösung strömen lassen, wenn dieselbe warm ist; auch muss das gebildete schwarze Schwefelgold sehr bald filtrirt werden, weil sich bei längerem Stehen der Schwefel des Schwefelgoldes zu Schwefelsäure oxydirt, die in der Flüssigkeit bleibt, während sich metallisches Gold ausscheidet. Das Schwefelgold glüht man nach dem Trocknen in einem Porcellan- oder Platintiegel, wodurch der Schwefel sich verflüchtigt und das Gold zurückbleibt, dessen Gewicht man bestimmt. Auf diese Weise kann in Auflösungen das Gold von Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Mangan, von den Erden und den Alkalien getrennt werden.

Da das Schwefelgold in einem Ueberschusse von Schwefelammonium auflöslich ist, so kann durch dieses Reagens das Gold in Auflösungen nicht nur von den meisten der so eben genannten Substanzen getrennt werden, sondern auch von mehreren Metallen, welche in sauer gemachten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, wenn diese in Schwefelammonium nicht auflöslich sind, wie Kupfer, Wismuth, Cadmium und auch Blei. Die Auflösung wird zu dem Ende, nachdem sie, wenn sie verdünnt war, concentrirt worden ist, durch Ammoniak übersättigt, und zu dem entstandenen Niederschlag ein hinlänglich grofser Ueberschuss von Schwefelammonium gesetzt. Man lässt das Ganze darauf bedeckt stehen, bis das gebildete Schwefelgold vollständig aufgelöst

worden ist. Die ungelösten Schwefelmetalle werden abfiltrirt und mit Wasser, zu dem etwas Schwefelammonium hinzugefügt worden ist, ausgesüfst. Aus der Auflösung wird darauf das Schwefelgold durch Uebersättigung vermittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt; es wird getrocknet und geglüht. Das zurückbleibende metallische Gold wird seinem Gewichte nach bestimmt. — Die Metalle der im Schwefelammonium ungelösten Schwefelmetalle trennt man nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Diese ganze Methode wird aber nur in seltenen Fällen angewandt.

Da das Gold von einfachen Säuren nicht aufgelöst wird, so kann man sich der verdünnten reinen Salpetersäure, und in manchen Fällen der Chlorwasserstoffsäure bedienen, um in Legirungen das Gold von anderen Metallen zu trennen, da die meisten derselben in Salpetersäure, und einige auch in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind. Man darf zur Auflösung keine zu starke Salpetersäure kochend anwenden, weil sonst durch die entstehende salpetrichte Säure eine höchst geringe Spur von Gold aufgelöst werden könnte.

Es ist indessen hierbei zu berücksichtigen, dass es mehrere Metalle giebt, wie Silber und Blei, die für sich allein, oder auch mit anderen Metallen verbunden, mit Leichtigkeit von der Salpetersäure aufgelöst, in ihren Legirungen mit Gold aber schwer von dieser Säure angegriffen werden, wenn eine beträchtliche Menge Gold mit ihnen verbunden ist, und sie nicht zu dünnen Blechen ausgewalzt worden sind. Es ist daher besser, eine goldhaltige Legirung, wenn sie quantitativ analysirt werden soll, und wenn sie nicht viel Silber oder Blei enthält, in Königswasser aufzulösen, aus dieser Lösung die Salpetersäure entweder durch Chlorwasserstoffsäure oder durch Abdampfen zu vertreiben, und dann das Gold zu fällen, was, wie schon oben angeführt wurde, in diesem Falle am besten durch Oxalsäure geschieht.

Besser als durch Salpetersäure kann man das Gold von den meisten Metallen in Legirungen durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf die Weise trennen, wie es bei der Scheidung des Platins vom Silber gezeigt worden ist (S. 248).

Trennung des Goldes vom Platin. — Gold und Platin können nur auf die Weise getrennt werden, dass man ihre Auflösung in Königswasser concentrirt, dann mit Alkohol versetzt,

und darauf eine concentrirte Auflösung von Chlorammonium oder besser von Chlorkalium hinzufügt. Es wird dadurch das Doppelsalz von Chlorammonium oder Chlorkalium mit Platinchlorid gefällt, während die entsprechenden Doppelverbindungen des Goldchlorids im Alkohol aufgelöst bleiben, ohne reducirt zu werden. Der Niederschlag des Platinsalzes wird mit Alkohol ausgesüfst, zu welchem eine geringe Menge einer concentrirten Auflösung von Chlorammonium oder Chlorkalium hinzugesetzt worden ist. Man bestimmt in demselben die Menge des Platins auf die Art, wie es oben, S. 247, gezeigt worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem der gröfste Theil des Alkohols aus derselben durch gelindes Erwärmen vertrieben worden ist, das Gold vermittelst einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, oder durch Oxalsäure gefällt. — Auf dieselbe Weise könnte auch Iridium vom Golde getrennt werden.

Eine zweite Methode der Trennung des Goldes vom Platin ist die, dass man die Legirung in Königswasser löst, und die Lösung mit einer frisch bereiteten Auflösung von Eisenchlorür versetzt, wodurch das Gold metallisch ausgeschieden wird, während das aufgelöste Platin dadurch nicht verändert wird. Man lässt das Ganze zwölf Stunden stehen, filtrirt darauf das Gold, und wäscht es aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man durch Abdampfen bei sehr gelinder Hitze, damit kein Eisenoxyd als basisches Salz sich abscheide, versetzt sie dann mit einer concentrirten Auflösung von Chlorkalium und einer gehörigen Menge von Alkohol, filtrirt das gefällte Platinsalz, und süfst es mit Alkohol, der mit einer Auflösung von Chlorkalium versetzt ist, gut von allem Eisenchlorid und Eisenchlorür aus. Dies ist durchaus nothwendig, denn wenn das Platinsalz noch etwas Eisensalz enthält, und es wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas reducirt, so enthält das reducirte Platin Eisen, von welchem es nicht durch Behandlung mit Säuren, sondern nur durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali getrennt werden kann (S. 249).

Durch diese Methode der Scheidung erhält man übrigens ein sehr genaues Resultat.

Diese beiden Methoden der Trennung des Goldes und Platins sind unstreitig der vorzuziehen, nach welcher man diese Legirung mit dem Dreifachen ihres Gewichts an Silber zusammenschmelzt, und die ausgewalzte Legirung mit Salpeter-

säure behandelt. Mit Silber und Gold gemeinschaftlich verbunden, löst sich mit dem Silber das Platin auf, wenn seine Menge nur gering ist, wie weiter unten wird gezeigt werden. Enthält aber das Platin zugleich kleine Mengen von Iridium und Rhodium, so bleiben auch diese ungelöst.

Trennung des Goldes vom Silber. — Die Trennung dieser beiden Metalle, welche für technische Zwecke sehr wichtig ist, kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Sie geschieht gewöhnlich so, dass man die Legirung beider Metalle, nachdem man das Verhältniss der Bestandtheile durch das Probiren auf dem Probirsteine ungefähr ermittelt hat, mit einer genau gewogenen Menge von reinem Silber zusammenschmelzt. Die Menge des in der Legirung enthaltenen Silbers mit dem, das hinzugesetzt worden ist, muss in der zusammengeschmolzenen Masse ungefähr 2½ bis 3 mal so viel betragen, wie die des Goldes. Das Zusammenschmelzen geschieht auf der Kapelle in einem Probirofen, nachdem man noch 3 bis 4 mal so viel reines Blei, als die Masse wiegt, hinzugefügt hat, weil die Hitze des Probirofens nicht hinreichend grofs ist, um das Silber mit dem Golde vollkommen zusammenzuschmelzen. Man treibt darauf das Blei ab, wendet dabei aber eine möglichst geringe Temperatur an, damit so wenig Gold wie möglich mit dem gebildeten Bleioxyd von der Masse der Kapelle eingesogen werde. Die Legirung von Gold und Silber wird darauf zu einem dünnen Bleche ausgeplattet, dann zu einer Rolle gedreht, geglüht, und nachdem sie gewogen worden ist, in einem Kolben mit reiner Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,20 behandelt und mäfsig erwärmt. Es wird hierdurch nur das Silber aufgelöst, während das Gold ungelöst bleibt. Wenn die Säure nichts mehr auflöst, giefst man sie ab, giefst eine stärkere reine Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,30 auf den Rückstand, kocht denselben damit, giefst die Säure herunter, spült den Rückstand mit destillirtem Wasser wiederholt ab, bis in dem Abspülwasser kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, wenn etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird. Das rückständige Gold, das nach der Operation die Form der Rolle, welche die Legirung vor der Behandlung mit Salpetersäure hatte, behalten hat, wird vorsichtig geglüht, um ihm mehr Festigkeit zu geben, und dann gewogen. Der Silbergehalt findet sich durch den Verlust.

Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dass die Menge der zu untersuchenden Legirung nur gering sei. Man muss zur Ana-

lyse nicht mehr als ungefähr ein halbes Gramm anwenden, weil bei gröfseren Mengen das Resultat weniger genau wird.

Diese Methode, die man Scheidung durch die Quart nennt, wird nur angewandt, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Goldes gegen die des Silbers beträchtlich ist, weil nur in diesem Falle das Silber vom Golde durch blofse Salpetersäure nicht getrennt werden kann. Ist hingegen in einer zu untersuchenden Legirung der Goldgehalt nur gering, beträgt er noch weniger als der dritte oder vierte Theil des Silbers, so kann, ohne Zusatz von Silber, die Legirung, nachdem sie zu einem Bleche ausgeplattet worden ist, auf die beschriebene Art mit reiner Salpetersäure behandelt werden.

Die Scheidung durch die Quart giebt indessen nicht vollkommen genaue Resultate. Der Zusatz von Silber ist immer so gering, dass nach Behandlung mit Salpetersäure das Gold die Rollenform behalten muss. Nun kann man indessen wohl annehmen, dass, so lange dies der Fall ist, das Gold noch einen kleinen, wenn auch oft höchst unbedeutenden Rückhalt von Silber behält. Das Gold ist nur dann rein, wenn man dasselbe mit so viel Silber legirt hatte, dass es nach Behandlung mit Salpetersäure als Pulver zurückbleibt. Dazu gehören ungefähr 7 bis 8 Theile Silber gegen einen des Goldes. Ein solches Verfahren würde aber bei technischen Untersuchungen nicht praktisch sein.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen verfährt man besser auf eine andere Art, um in einer Legirung die Menge des Goldes und des Silbers zu bestimmen. Ist in einer solchen Legirung die Menge des Silbers sehr gering, beträgt sie nicht mehr als ungefähr 15 Procent, so ist es am besten, die Legirung zu einem Bleche auszuplatten, und, nachdem dasselbe gewogen worden ist, mit Königswasser zu übergiefsen und das Ganze längere Zeit zu erwärmen. Es wird dadurch das Gold vollständig aufgelöst, das Silber in Chlorsilber verwandelt, von welchem sich ein Theil in der starken Säure zwar auflöst, aber bei gehöriger Verdünnung mit Wasser sich vollständig ausscheidet. Das unauflösliche Chlorsilber behält die Form der zur Untersuchung angewandten Legirung. Man zertheilt es sorgfältig mit einem Glasstabe, verdünnt die Flüssigkeit mit vielem Wasser, erwärmt dieselbe, und, nachdem sich das Chlorsilber vollständig gesenkt hat, wird dasselbe filtrirt und sein Gewicht bestimmt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man entweder

das aufgelöste Gold durch ein Eisenoxydulsalz, oder man dampft sie so weit ab, bis die darin enthaltene Salpetersäure verjagt worden ist, fällt sie darauf durch Oxalsäure, und bestimmt dann noch in der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit die in derselben aufgelösten Oxyde, deren Metalle mit dem Golde und Silber in der Legirung verbunden sein konnten. Es sind dies gewöhnlich nur, wenn man natürliche Legirungen analysirt, kleine Quantitäten von Kupfer und Eisen.

Diese Methode kann indessen nicht mit Vortheil angewandt werden, wenn in einer zu untersuchenden Legirung die Menge des Silbers bedeutender ist, das heifst, wenn sie mehr als ungefähr 15 Procent beträgt. Behandelt man eine solche Legirung selbst in Blechen, die sehr fein ausgeplattet worden sind, mit Königswasser, so umhüllt das entstehende Chlorsilber den noch nicht angegriffenen Theil der Legirung so fest, dass er ganz gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. In diesen Fällen muss man sich statt des Königswassers der reinen Salpetersäure bedienen, aber die Anwendung derselben kann nur bei der Analyse von Legirungen stattfinden, deren Silbergehalt sehr grofs, deren Goldgehalt hingegen nur gering ist, das heifst, in welchen ersterer ungefähr 70 bis 80 Procent beträgt. Man plattet in diesen Fällen die Legirung aus, ohne das Blech zu einer Rolle zu biegen, übergiefst dasselbe, nach der Wägung, mit Salpetersäure, und sucht nach Einwirkung derselben, welche durch Hitze unterstützt werden muss, das rückständige Gold durch einen Glasstab zu zertheilen, und als Pulver zu erhalten, damit man sicher sein kann, dass alles Silber vollständig durch die Salpetersäure aufgelöst wird, während man bei den oben beschriebenen Versuchen, die nur zu technischen Zwecken angestellt werden, das Gold in einer zusammenhängenden Rolle zu erhalten sucht, damit es schneller gewogen werden kann. Man wiederholt die Kochung mit Salpetersäure, filtrirt darauf das zertheilte, durch die Säure unaufgelöst gebliebene Gold, süfst es gut aus, glüht es nach dem Trocknen, und bestimmt sein Gewicht. Es ist sehr anzurathen, das erhaltene Gold in Königswasser aufzulösen, um bei der Auflösung zu sehen, ob es ganz frei von jeder Spur von Silber ist, und ob man nicht nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser Chlorsilber erhält. Es ist dies namentlich der Fall, wenn, wie schon oben angeführt, das Gold nicht als Pulver erhalten worden war.

Zu der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Silber als Chlorsilber zu fällen, und kann dann in der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit noch die aufgelösten Metalloxyde bestimmen, deren Metalle in der Legirung enthalten waren. — Hat man sich indessen bei der Auflösung des Goldes in Königswasser überzeugt, dass dasselbe noch Silber enthält, so kann diese Auflösung mit der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit vermischt werden, wodurch das Silber als Chlorsilber gefällt wird. Man filtrirt dasselbe, reducirt aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Gold, und verfährt dann überhaupt so, als wenn die Legirung mit Königswasser auf die vorher beschriebene Weise behandelt worden wäre.

Enthält indessen eine Legirung mehr als 15 Procent, aber weniger als 80 bis 90 Procent Silber, so kann bei wissenschaftlichen Untersuchungen weder die eine, noch die andere dieser Methoden angewandt werden, die nur für technische Zwecke genügende Resultate geben. Bei der Methode durch die Quart kann ein Ungeübter zu Resultaten kommen, die selbst für einen technischen Zweck bisweilen zu ungenau sind.

Wollte man eine Goldverbindung, welche ungefähr zwischen 15 bis 90 Procent Silber enthält, durch die Methode untersuchen, dass man sie mit einer genau gewogenen Menge reinen Silbers zusammenschmelzt, und die geschmolzene Masse mit reiner Salpetersäure behandelt, so kann man nicht füglich die Legirung mit dem Silber in einem kleinen Tiegel in einem Ofen schmelzen; denn hierbei setzen sich oft sehr kleine Kügelchen der geschmolzenen Masse an die Wände des Tiegels an, welche schwer vollständig gesammelt werden können. Man kann ferner nicht die zusammengeschmolzene Legirung durch Befeilen von allen Spuren der Tiegelmasse reinigen, da es durchaus nothwendig ist, die ganze Masse der zusammengeschmolzenen Metalle zur Analyse anzuwenden, weil diese nicht an allen Theilen gleichförmig, sondern an den verschiedenen Theilen verschieden zusammengesetzt ist. Das Zusammenschmelzen kann auch nicht gut ohne Bleizusatz auf einer kleinen Kapelle in der Muffel eines Probirofens geschehen, weil dazu die Hitze desselben nicht hinreicht.

Es ist daher besser, ein leichter schmelzbares Metall als Silber anzuwenden, um die Legirung darin aufzulösen, damit sie

nachher durch blofse Salpetersäure behandelt werden kann. Am besten passt dazu reines Blei, das man sich durch Glühen des käuflichen Bleizuckers mit etwas Kohle verschaffen kann. Wenn man, nach den Versuchen meines Bruders, ungefähr drei Theile davon mit einem Theile der Legirung aus Gold und Silber in einem kleinen Porcellantiegel über der Spirituslampe zusammenschmelzt, so erhält man eine Legirung, welche sich, ohne dass sie zu Blech ausgeplattet zu werden braucht, durch reine Salpetersäure vollständig zerlegen lässt. Man behandelt sie mit dieser Säure, bis reines Gold zurückbleibt, das der Sicherheit wegen noch in Königswasser aufgelöst werden muss, um bei der Auflösung zu erkennen, ob es frei von Silber ist. Aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit wird das aufgelöste Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Geschieht diese Fällung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so kann, wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt worden ist, mit dem Chlorsilber Chlorblei gefällt werden, von welchem dasselbe zwar durch längeres Auswaschen vollständig, aber schwer getrennt werden kann. Es ist daher zweckmäfsiger, aus der Flüssigkeit das Silberoxyd durch eine Auflösung von Chlorblei zu fällen.

Hat sich bei der Auflösung des Goldes eine kleine Menge von Chlorsilber gebildet, so filtrirt man dies nach gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit mit Wasser ab. Durch dasselbe Filtrum kann nachher das Chlorsilber filtrirt werden, das aus der vom Golde abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst einer Auflösung von Chlorblei gefällt wurde. Da die Auflösung des Goldes in Königswasser eine sehr kleine Menge von aufgelöstem Chlorblei enthalten kann, so ist es in diesem Falle zweckmäfsiger, das Gold, nach Verjagung der Salpetersäure, nicht durch Oxalsäure zu fällen, sondern durch eine Eisenoxydulauflösung; und da man nicht die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul dazu anwenden darf, weil sonst das reducirte Gold mit schwefelsaurem Bleioxyd verunreinigt werden könnte, so wählt man am besten zur Reduction des Goldes eine Auflösung von Eisenchlorür.

Bei Anwendung dieser Methode ist es schwer, die kleinen Mengen von Kupfer und Eisen oder anderen Metallen zu bestimmen, welche in einer in der Natur vorkommenden Legirung von Gold und Silber enthalten sein können. Um die Menge derselben genau zu finden, ist es zweckmäfsig, einen anderen

Theil der Legirung nach einer anderen Methode zu analysiren, durch welche man zwar die Menge des Silbers nicht mit der gröfsten Genauigkeit, wohl aber die der übrigen Bestandtheile hinlänglich genau bestimmen kann. Man plattet die Legirung zu einem sehr dünnen Bleche aus, und behandelt eine gewogene Menge davon mit Königswasser. Wenn sich eine Kruste von Chlorsilber auf dem noch nicht angegriffenen Theile der Legirung gebildet, und die Wirkung der Säure selbst bei starkem Erwärmen gänzlich aufgehört hat, giefst man die Flüssigkeit herunter, spült das rückständige Blech mit Wasser ab, und löst durch Ammoniak die darauf haftende Kruste des Chlorsilbers auf. Die ammoniakalische Auflösung giefst man zu der früheren Auflösung in Königswasser, wodurch in ersterer, wenn sie dadurch sauer wird, das Chlorsilber sich niederschlägt; das rückständige Blech hingegen behandelt man von Neuem mit Königswasser und darauf mit Ammoniak, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis Alles von der Legirung aufgelöst worden ist. Nachdem alle Flüssigkeiten vereinigt und mit Wasser verdünnt worden sind, wird das gebildete Chlorsilber filtrirt, nachdem man sich vorher überzeugt hat, dass die Auflösung sauer ist. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man darauf das Gold vermittelst Oxalsäure, und bestimmt in der vom Golde getrennten Auflösung die kleinen Mengen der anderen Metalloxyde.

Diese Methode ist sehr umständlich, weshalb man sie nur anwendet, wenn in einer Legirung aufser Gold und Silber noch andere Metalle enthalten sind. Wegen der durch Vermischung der Flüssigkeiten sich bildenden Mengen von Chlorammonium und salpetersaurem Ammoniak wird das Chlorsilber nicht ganz vollständig davon abgeschieden, und es bleibt daher immer anzurathen, einen anderen Theil der Legirung nach der vorher beschriebenen Methode vermittelst Zusammenschmelzen mit Blei, und Behandlung der zusammengeschmolzenen Masse mit Salpetersäure zu analysiren.

Eine andere Methode der Trennung des Goldes und Silbers, welche den Vortheil hat, dass sie jedenfalls eine Scheidung bewirkt, in welchem Verhältniss auch beide Metalle legirt sein mögen, ist die vermittelst Schwefelsäure. Die zu einem dünnen Bleche ausgewalzte Legirung wird mit einem Ueberschusse von concentrirter reiner Schwefelsäure, am besten in einer geräumigen Platinschale so lange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und die

Säure in dicken Dämpfen sich zu verflüchtigen anfängt. Wenn man nach dem Erkalten die saure Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich der gröfste Theil des aufgelösten schwefelsauren Silberoxyds aus, das durch mehr hinzugefügtes heifses Wasser aufgelöst werden muss. Nachdem man die Flüssigkeit abgegossen hat, behandelt man das ungelöste Gold noch einmal mit Schwefelsäure, um den etwa noch vorhandenen Rückhalt von Silber aufzulösen, und süfst das Gold so lange mit heifsem Wasser aus, bis das Waschwasser durch hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure nicht mehr getrübt wird. Man fällt darauf alles Silberoxyd aus der Auflösung vermittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber, und bestimmt nach dem Erhitzen das ausgewaschene Gold. Wenn man dasselbe in Königswasser auflöst, so scheidet sich bisweilen nach der Verdünnung der Auflösung mit Wasser noch eine Spur von Chlorsilber aus, dessen Menge man bestimmt.

Durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem geräumigen Platintiegel kann die quantitative Trennung des Goldes vom Silber noch sicherer bewerkstelligt werden, als durch Schwefelsäure. Es ist indessen auch hierbei rathsam, besonders bei einem sehr bedeutenden Silbergehalte, das Schmelzen zu wiederholen, um alles Silber sicher aus dem ungelösten Golde zu entfernen.

Trennung des Goldes vom Silber und Platin. — Die sicherste Trennung dieser drei Metalle ist die, dass man die Legirung mit concentrirter Schwefelsäure in einer geräumigen Platinschale auf die Weise behandelt, wie es bei der Trennung des Silbers vom Platin (S. 248) und vom Golde (S. 278) gezeigt worden ist. Das aufgelöste Silber wird als Chlorsilber bestimmt. Das unaufgelöste Platin und Gold löst man in Königswasser, wobei nach Verdünnung mit Wasser eine Spur von Chlorsilber sich absondern kann. In der Auflösung trennt man Platin vom Golde nach einer der beiden Methoden, die oben (S. 272) beschrieben worden sind.

In Verbindung mit Gold und Silber zeigt merkwürdiger Weise das Platin in mancher Hinsicht ein ganz anderes Verhalten, als in Verbindung mit Silber allein. Behandelt man eine Legirung der drei Metalle mit reiner starker Salpetersäure, und ist die Menge des Goldes und des Platins nicht sehr bedeutend gegen die des Silbers, so löst sich mit dem Silber alles Platin in der Säure auf, während das Gold allein ungelöst zurückbleibt. Es ist durch Versuche noch nicht ausgemittelt, wie grofs die Quantität

des Platins in der Legirung sein darf, um noch in der Salpetersäure aufgelöst werden zu können; sie scheint indessen nicht mehr als 10 Procent betragen zu dürfen. Die Auflösung hat übrigens die den Platinoxydauflösungen eigenthümliche gelbbraune Farbe. Sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von derjenigen Auflösung des Platins in Salpetersäure, die entsteht, wenn eine Legirung von Silber mit dieser Säure behandelt worden ist (S. 248).

Die Methode der Analyse einer Legirung der drei Metalle, welche am schnellsten zum Ziele führt, ist daher folgende. Man behandelt einen Theil der Legirung mit concentrirter Schwefelsäure, und bestimmt die gemeinschaftliche Menge des ungelösten Goldes und Platins und die des Silbers aus dem Verluste. Einen anderen Theil kocht man mit starker reiner Salpetersäure, wodurch Gold allein ungelöst zurückbleibt, dessen Menge man bestimmt, und die gemeinschaftliche Menge des Platins und Silbers aus dem Verluste berechnet.

Auf diese Weise können aber nur Legirungen untersucht werden, die viel Silber, aber sehr wenig Gold und Platin enthalten.

Wenn man aus der salpetersauren Auflösung des Platins und Silbers letzteres durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällt, so erhält man es nach dem Auswaschen platinhaltig und von gelblicher Farbe. Wollte man daher die Menge des Silbers auf diese Weise bestimmen, so würde man einen nicht unbedeutenden Ueberschuss erhalten. Man kann indessen das Chlorsilber rein und von ganz weifser Farbe erhalten, wenn man nach der Fällung die über dem Chlorsilber stehende platinhaltige Flüssigkeit abgiefst, und dasselbe mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst und einige Zeit digeriren lässt. Die Säure nimmt Platin auf und färbt sich gelb. Man giefst sie vom Chlorsilber ab, und wiederholt die Behandlung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, bis diese nicht mehr gefärbt wird, und das Chlorsilber ganz weifs geworden ist. Nach hinlänglicher Verdünnung der Chlorwasserstoffsäure mit Wasser sammelt man alles Chlorsilber, und erhält nun erst dasselbe so rein, dass man das Gewicht des Silbers aus demselben bestimmen kann.

Trennung des Goldes vom Kupfer. — Die Bestimmung des Goldes in einer Legirung von Gold und Kupfer geschieht bei Untersuchungen, die mehr einen technischen als einen wissenschaftlichen Zweck haben, auf die Weise, dass man

die gewogene Legirung auf der Kapelle in einem Probirofen mit dem Drei- bis Vierfachen des Gewichts von reinem Blei zusammenschmelzt und darauf abtreibt. Das zurückbleibende Gold wird gewogen, und der Kupfergehalt der Legirung aus dem Verluste berechnet.

Enthält eine zu untersuchende Legirung aufser Gold und Kupfer noch Silber, Legirungen, die häufiger ein Gegenstand der Untersuchung für technische Zwecke sind, als die, welche blofs aus Gold und Kupfer bestehen, so setzt man zu einer gewogenen Menge der Legirung, deren Goldgehalt man durch Probiren auf dem Probirstein annäherungsweise ermittelt hat, so viel einer genau gewogenen Menge von reinem Silber hinzu, dass die Menge desselben mit dem in der Legirung enthaltenen Silber ungefähr 3 bis 4 mal so viel, als die des Goldes, beträgt. Man schmelzt dies mit 3 bis 4 mal so viel, als das Ganze beträgt, von reinem Blei auf der Kapelle in einem Probirofen zusammen, und treibt es darauf ab. Nachdem das Kupfer und Blei vollständig oxydirt, und die Oxyde von der Kapelle eingesogen worden sind, wird die rückständige Legirung von Gold und Silber gewogen, wodurch sich durch den Verlust die Menge des Kupfers ergiebt. Das Gold wird vom Silber auf die oben (S. 273) beschriebene Methode durch Salpetersäure getrennt, gewogen, und der Silbergehalt der untersuchten Verbindung, nach Abzug des hinzugesetzten Silbers, aus dem Verlust berechnet.

Da diese Methoden keine sehr genaue Resultate geben, sondern nur für technische Zwecke hinreichend sind, so müssen sie weniger bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt werden. Wie bei diesen die Trennung des Goldes vom Kupfer, und vom Kupfer und Silber geschehen muss, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden (S. 274 und 278).

---

## XXXVII. Zinn.

Bestimmung des Zinns und der Oxyde desselben. — In seiner Verbindung mit regulinischem Metalle wird gewöhnlich das Zinn auf die Weise quantitativ bestimmt, dass man es durch Erhitzen mit Salpetersäure in Zinnoxyd verwandelt,

welches man von einer Modification erhält, in welcher es in Salpetersäure unlöslich ist. Es ist daher nothwendig, die Salpetersäure ganz rein von Chlorwasserstoffsäure anzuwenden, weil sonst etwas Zinnoxyd aufgelöst werden könnte.

Will man das Zinn auf diese Weise bestimmen, so muss es, oder die Legirung desselben, in einem fein zertheilten Zustande angewandt werden. Zur Oxydation nimmt man nicht eine zu schwache Salpetersäure, sondern am besten eine von einem specifischen Gewichte von 1,3: Je feiner zertheilt das Metall ist, desto heftiger ist die Einwirkung; es entwickeln sich dabei rothe Dämpfe von salpetrichter Säure. Man bewirkt die Oxydation in einem etwas geräumigen Kolben, um, nachdem man die Säure nach und nach hinzugefügt und die heftige Einwirkung aufgehört hat, das Ganze so lange erhitzen zu können, bis keine Zersetzung der Säure mehr stattfindet. Versäumt man diese Vorsicht, so hat sich häufig etwas vom Zinn gar nicht oder nicht vollständig oxydirt, und kann dann als Oxydul aufgelöst werden. Die Auflösung und das Ungelöste haben in diesem Falle oft eine gelbliche Farbe.

Nach dem Auswaschen wird das Oxyd getrocknet, geglüht und gewogen. Das Glühen kann zwar in einem Platintiegel beim Zutritt der Luft geschehen; es ist aber immer besser, dazu einen kleinen Porcellantiegel anzuwenden.

Wenn Zinnoxyd, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, in einer sehr verdünnten Auflösung enthalten ist, so darf dieselbe nicht durch Abdampfen, auch wenn dasselbe bei gelinder Hitze geschähe, concentrirt werden; denn mit den Dämpfen des Wassers und der Säure geht auch Zinnchlorid fort, so dass das Abdampfen mit nicht unbedeutendem Verlust an Zinn verknüpft ist. Dieser Verlust findet nicht nur statt, wenn die Modification des Zinnoxyds, welche Berzelius das Oxyd *a* nennt, sondern auch, wenn die, welche er das Oxyd *b* nennt, in der Auflösung vorhanden ist. Man vermeidet diesen Verlust an Zinn auch nicht, wenn man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung Salpetersäure setzt und abdampft, denn so lange die Flüssigkeit klar bleibt, verflüchtigt sich mit den Dämpfen der Chlorwasserstoffsäure Zinnchlorid, und erst, wenn die Salpetersäure anfängt, sich stark zu verflüchtigen, wenn alle Chlorwasserstoffsäure verjagt ist, und sich viel in Salpetersäure unlösliches Zinnoxyd *b* abscheidet, hört die Verflüchtigung des Zinns auf.

Auch durch einen Zusatz von Schwefelsäure kann man die

Verflüchtigung des Zinns nicht vermeiden, wenn das Oxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst worden war. Die Dämpfe der entweichenden Chlorwasserstoffsäure und des Wassers enthalten zwar anfangs kein Zinn, später aber, wenn noch keine Schwefelsäure sich verflüchtigt hat, entweicht etwas Zinnchlorid. Dampft man so weit ab, dass Schwefelsäure sich zu verflüchtigen beginnt, so sind die Dämpfe derselben von wasserfreiem flüchtigen Zinnchlorid begleitet; es bleibt aber viel schwefelsaures Zinnoxyd als eine weifse Masse zurück, die sich in wenigem Wasser auflöst, wenn dasselbe längere Zeit in Berührung mit derselben gelassen wird.

Es muss also, da das Zinnoxyd in Auflösungen fast immer mit Chlorwasserstoffsäure zusammen vorkommt, wenn sie auch noch so verdünnt sind, ein Concentriren durch Abdampfen unterbleiben. Die beste und einfachste Methode, es in den Auflösungen, auch wenn dieselben sehr verdünnt sind, zu bestimmen, ist die, es vermittelst Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzinn zu fällen, und dies in Zinnoxyd zu verwandeln.

Die Auflösung muss, wenn das Zinnoxyd auf diese Weise gefällt werden soll, sauer sein. Wenn man indessen aus einer alkalischen Auflösung, welche zinnsaures Alkali enthält, das Zinnoxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällen will, so ist es nicht nöthig, so viel Chlorwasserstoffsäure hinzuzusetzen, dass das ausgeschiedene Zinnoxyd vollständig wieder gelöst wird; man braucht nur so viel hinzuzufügen, dass die Auflösung das Lackmuspapier stark röthet. Man leitet darauf einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, bis dieselbe darnach riecht. Das sich bildende gelbe Schwefelzinn fällt etwas langsam. Das ausgeschiedene Zinnoxyd, welches in der Flüssigkeit enthalten ist, wenn die Auflösung des zinnsauren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt worden ist, wird ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas nach und nach in gelbes Schwefelzinn verwandelt. Nach der Fällung lässt man das Ganze einige Zeit lose bedeckt so lange an der Luft stehen, bis es fast nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht; es ist dies nothwendig, weil Spuren von Schwefelzinn durch den freien Schwefelwasserstoff aufgelöst werden können, die sich vollständig absetzen, wenn dasselbe fast ganz aus der Flüssigkeit sich verflüchtigt hat.

Das erhaltene gelbe Schwefelzinn könnte man auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach gehörigem Trocknen wägen, um aus demselben die Menge des Zinnoxyds zu berechnen.

Es ist indessen ungleich einfacher, dasselbe durch Rösten in Zinnoxyd zu verwandeln, was keine Schwierigkeiten hat.

Ist das Schwefelzinn getrocknet worden, so decrepitirt es oft, wenn man anfängt, es zu erhitzen, wodurch bei Mangel an Vorsicht ein bedeutender Verlust entstehen kann. Es ist daher besser, dasselbe in einem noch etwas feuchten Zustande in einem dünnen Porcellantiegel mit dem Filtrum zu behandeln. Man muss es in demselben sehr lange bei sehr gelinder Wärme über der Spirituslampe beim Zutritt der Luft erhitzen, damit bei möglichst niedriger Temperatur Schwefel fortgeht. Erhitzt man im Anfange sehr stark, so entweicht, besonders bei starkem Zutritt der Luft, ein weifser Rauch von Zinnoxyd. Das gelbe Schwefelzinn hat nämlich die Eigenschaft, bei einer gewissen Temperatur etwas sublimirbar zu sein; beim Zutritt der Luft oxydiren sich die Dämpfe und bilden Zinnoxyd. Das stärkere Erhitzen darf daher erst stattfinden, wenn bei geringerem Erhitzen kein bedeutender Geruch nach schweflichter Säure mehr wahrzunehmen ist. Nach dem starken Glühen legt man ein Stückchen von kohlensaurem Ammoniak in den Tiegel, und erhitzt nach Verflüchtigung desselben stark beim Zutritt der Luft. Es geschieht dies, um kleine Mengen von entstandener Schwefelsäure zu verjagen. Man kann, wenn hierdurch ein kleiner Gewichtsverlust entsteht, dies noch einmal, oder so oft wiederholen, bis nach zwei Glühungen und Wägungen das Gewicht unverändert bleibt.

Wenn in der Auflösung neben Zinnoxyd auch Zinnoxydul enthalten ist, so kann die Menge des Zinns auf dieselbe Weise bestimmt werden. Der Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoffgas entsteht, ist dann gewöhnlich braun, selbst wenn die Menge des aufgelösten Zinnoxyds überwiegend war.

Auch wenn das Zinn ganz als Oxydul in der Flüssigkeit enthalten ist, so bleibt die beste Methode der Bestimmung des Zinns, es durch Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelzinn zu fällen, und dies auf dieselbe Weise in Zinnoxyd zu verwandeln, wie das gelbe Schwefelzinn. Das dem Oxydul entsprechende Schwefelzinn wird schneller gefällt, als das gelbe Schwefelzinn, und kann filtrirt werden, wenn die Flüssigkeit auch stark nach Schwefelwasserstoff riecht.

Wenn neben dem Schwefelzinn sich viel Schwefel ausgeschieden haben sollte, so ist derselbe bei der Röstung desselben nicht nachtheilig. Man muss nur anfangs länger eine gelinde Hitze geben, um denselben zu verflüchtigen.

Das Zinnoxyd kann aus seinen Auflösungen durch mehrere andere Fällungsmittel vollständig niedergeschlagen werden, doch stehen sie alle dem Schwefelwasserstoffgas nach.

Man kann das Zinnoxyd aus seinen Auflösungen vollständig durch Ammoniak fällen. Der Niederschlag darf aber nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, weil er sich in diesem auflöst, nachdem das ammoniakalische Salz ausgewaschen ist; man muss besser dazu eine verdünnte Auflösung von Chlorammonium anwenden. Wenn man indessen nach dem Trocknen das Zinnoxyd, das mit etwas Chlorammonium gemengt ist, glüht, so hat man einen Verlust an Zinn, das beim Glühen als Zinnchlorid entwichen ist. Man muss das Chlorammonium von dem Zinnoxyd durch Schwefelwasserstoffwasser auswaschen, wodurch das letztere in Schwefelzinn verwandelt wird.

Auch durch Schwefelsäure kann man das Zinnoxyd aus seinen Auflösungen fällen. Ist in der Auflösung die Modification *b* enthalten, so erhält man schon einen Niederschlag durch Schwefelsäure, auch wenn die Auflösung nicht sehr verdünnt ist. Die Modification *a* kann aber durch Schwefelsäure vollständig gefällt werden, auch wenn die Auflösung mit aufserordentlich vielem Wasser verdünnt worden ist. Der Niederschlag muss erst nach längerem Stehen filtrirt werden; er lässt sich gut mit reinem Wasser auswaschen. Nach dem Trocknen muss man ihn mit etwas kohlensaurem Ammoniak glühen, wie das Zinnoxyd, das durch Rösten des Schwefelzinns entstanden ist. — Man wird indessen das Zinnoxyd selten auf diese Weise quantitativ bestimmen, da man die Flüssigkeiten, wenn in ihnen das Oxyd *a* enthalten ist, mit zu vielem Wasser verdünnen muss, und doch nicht ganz sicher sein kann, dass alles Zinnoxyd gefällt worden ist. Hat man daher das schwefelsaure Zinnoxyd filtrirt, so ist anzurathen, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, und zu sehen, ob alles Zinnoxyd gefällt ist. Selten ist daher diese Methode der Fällung durch Schwefelwasserstoffgas vorzuziehen.

Endlich kann selbst durch blofses Kochen das Zinnoxyd aus seinen Auflösungen in Chlorwasserstoffsäure gänzlich gefällt werden, wenigstens, wenn sie nicht zu viel Säure enthalten. Beide Modificationen der Oxyde werden durchs Kochen gefällt. Je weniger freie Säure in der Auflösung enthalten, und mit je mehr Wasser sie verdünnt worden ist, um so schneller und vollständiger geschieht die Ausscheidung durchs Kochen. Aber auch diese

Methode der Bestimmung des Zinnoxyds ist schon deshalb nicht anzurathen, weil beim längeren Kochen aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung sich etwas Zinn als Chlorid verflüchtigt.

Ist das Zinnoxyd stark geglüht, so lösen Säuren nur Spuren von ihm auf. Von dieser Beschaffenheit ist auch das als Zinnstein in der Natur vorkommende Zinnoxyd. Selbst im fein gepulverten Zustande widersteht das geglühte Zinnoxyd der Einwirkung der kochenden Schwefelsäure, und löst sich auch nicht durch Schmelzen in zweifach-schwefelsaurem Kali auf; auch Schwefelwasserstoffwasser und Schwefelammonium verwandeln es nicht in Schwefelzinn.

Um ein solches Zinnoxyd auflöslich zu machen, könnte man es in einem Silbertiegel im fein gepulverten Zustande mit einem Ueberschuss von Kali-, oder Natronhydrat schmelzen. Das entstandene zinnsaure Alkali löst sich ganz im Wasser auf, und kann, wenn die Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelzinn gefällt werden. Da aber die Anwendung des Silbertiegels mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist, so ist folgende Methode vorzuziehen:

Man mengt das fein geriebene Zinnoxyd oder den fein geschlämmten Zinnstein mit drei Theilen trockenen kohlensauren Natrons und drei Theilen Schwefel, und schmelzt das Gemenge in einem kleinen gut bedeckten Tiegel von Berliner Porcellan über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Wenn der überschüssige Schwefel fortgedampft, und der Inhalt vollkommen geschmolzen ist, lässt man den Tiegel bei aufgelegtem Deckel vollständig erkalten, und bringt ihn dann in ein Becherglas mit Wasser, wo sich der Inhalt vollständig auflösen wird, wenn das Zinnoxyd rein war. War es mit kleinen Mengen von Eisenoxyd oder anderen Oxyden verunreinigt, so bleiben diese als Schwefelmetalle ungelöst, können abfiltrirt, und mit Wasser, das etwas Schwefelammonium enthält, oder selbst oft mit reinem Wasser ausgewaschen werden. Aus der verdünnten, filtrirten Auflösung wird das Schwefelzinn durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt. Frisch gefällt sieht es oft röthlich aus, so dass man vermuthen könnte, es enthielte Schwefelantimon; nachdem es sich aber vollständig gesenkt hat, ist es von gelber Farbe. Nach dem Aussüfsen wird es auf die oben beschriebene Weise geröstet.

Diese Aufschliefsung des geglühten Zinnoxyds ist mit keinen

Schwierigkeiten verknüpft. Wenn man die gehörige Menge von Schwefel zum Gemenge gesetzt hat, wird durch Schmelzen der Porcellantiegel nicht angegriffen, und behält seine Glasur.

Die Aufschliefsung des geglühten Zinnoxyds durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bewirken zu wollen, ist zweckwidrig. Man erhält das Zinnoxyd gröfstentheils von einem fast gar nicht auflösbaren Zustande, in welchem es dem geglühten Zinnoxyd ähnlich ist.

Trennung des Zinns von anderen Metallen. — Die Trennung des Zinns von den meisten der Metalle, von denen im Vorhergehenden gehandelt worden ist, ist deshalb nicht mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, weil sie alle, wenn sie durch Salpetersäure oxydirt werden, Oxyde bilden, welche in der überschüssigen Salpetersäure auflöslich sind, und nur das aus dem metallischen Zinn durch Salpetersäure gebildete Oxyd nicht in dieser Säure löslich ist.

Die Trennung des Zinns von anderen Metallen kann aber auf diese Weise nur erfolgen, wenn dieselben im metallischen Zustande mit einander verbunden sind.

Zur Trennung der Bestandtheile muss die Legirung auf irgend eine Weise zerkleinert werden. Eine gewogene Menge wird dann in einem geräumigen Kolben auf die oben, S. 282, angeführte Weise nach und nach mit nicht zu schwacher Salpetersäure behandelt. Man muss, wie dies auch schon oben bemerkt worden ist, darauf sehen, dass sich nicht kleine Mengen von Zinnoxydul bilden, was eben leicht geschehen kann, wenn die Legirung in ganzen Stücken oder nur schwache Salpetersäure angewandt, und das Ganze nicht gehörig erhitzt wird. Nach der vollständigen Oxydation setzt man zur oxydirten Masse kochendes Wasser, und nachdem das ungelöste Zinnoxyd sich abgesetzt hat, wird es filtrirt. Es lässt sich gut aussüfsen. In der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit sind die Metalle, welche in der Legirung mit dem Zinne verbunden waren, als Oxyde aufgelöst. Sie können nach Methoden, die im Vorhergehenden erörtert worden sind, ihrer Menge nach bestimmt werden.

Wenn man alle Vorsichtsmafsregeln beobachtet, und eine Salpetersäure anwendet, die keine Spur von Chlorwasserstoffsäure enthält, so kann die Trennung auf diese Weise vollständig bewerkstelligt werden.

Man kann nach dieser Methode das Zinn vom Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan

trennen. War Wismuth in der Legirung enthalten, so muss man zu dem Aussüfsungswasser etwas Salpetersäure setzen, um die Ausscheidung des basischen Wismuthoxydsalzes zu verhindern.

Man hat oft behauptet, dass namentlich die Trennung des Zinns vom Kupfer nicht durch Salpetersäure bewirkt werden könnte, und dass das erzeugte Zinnoxyd kleine Mengen von Kupferoxyd enthalte. Das ausgeschiedene Zinnoxyd scheint besonders dann nicht ganz rein zu sein, wenn in der Legirung kleine Mengen von Antimon vorhanden sind. Sobrero (Ann. de Chim. et de Phys., Vol. LXI, p. 171) hat zur Analyse des Kanonenmetalles statt der Salpetersäure Chlorgas vorgeschlagen. Man wendet dazu einen Apparat an, wie er S. 217 abgebildet ist. Zur Analyse sind ungefähr 2 bis 3 Gramme der Legirung nöthig. Im Anfange leitet man langsam das Chlorgas über dieselbe, zuletzt erhitzt man die Glaskugel. Es destillirt flüchtiges Zinnchlorid ab, das in Wasser aufgefangen werden kann. Auch Antimon und Wismuth, wenn diese zugegen gewesen sein sollten, verflüchtigen sich als Chloride. In der Glaskugel bleibt eine Mengung von Kupferchlorid und Kupferchlorür zurück, welche man auf die Weise behandelt, wie es S. 220 erörtert worden ist. Es ist rathsam, die alkalische Flüssigkeit zu untersuchen, nachdem man das Kupferoxyd durch Kalihydratlösung gefällt hat. Sollte nämlich etwas Zinnoxyd beim Kupfer geblieben sein, so wäre dies durch das Kali aufgelöst worden. Man übersättigt die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure und findet durch Schwefelwasserstoffwasser die Gegenwart des Zinnoxyds.

Wenn Platin und Gold in einer Legirung, die Zinn enthält, vorhanden sein sollten, so würde die Analyse derselben ebenfalls am besten durch Chlorgas zu bewerkstelligen sein.

Trennung der Oxyde des Zinns von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Diese Oxyde trennt man von denen des Zinns dadurch, dass man die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und dann einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzufügt; hierdurch werden nur die Schwefelverbindungen des Zinns aufgelöst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Es ist gut, die Auflösung möglichst concentrirt anzuwenden.

Das höchste Schwefelzinn, das dem Oxyde entspricht, ist weit leichter in einem Ueberschuss von Schwefelammonium auflöslich, als das dem Oxydul entsprechende. Letzteres würde

darin ganz unlöslich sein, wenn das Schwefelammonium leicht ganz frei von überschüssigem Schwefel erhalten werden könnte. Man thut am besten, das Ganze in einem, mit einem Pfropfen nicht ganz verschlossenen Kolben bei gelinder Wärme zu digeriren, wodurch die in Schwefelammonium unlöslichen Schwefelmetalle sich besser absondern, und die Auflösung des Schwefelzinns leichter erfolgt. War in der Auflösung Zinnoxydul, so setzt man zu dem anzuwendenden Schwefelammonium etwas gepulverten reinen Schwefel. Man filtrirt die unaufgelösten Schwefelmetalle, und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelammonium hinzugefügt worden ist; dann werden sie nach den Methoden, die im Vorhergehenden beschrieben worden sind, untersucht. Aus der abfiltrirten verdünnten Flüssigkeit fällt man durch Uebersättigung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure das aufgelöste Schwefelzinn.

Ist die Menge des in Schwefelammonium aufgelösten Schwefelzinns nicht sehr bedeutend, und sind in dieser Auflösung aufser Zinn keine anderen feuerbeständigen Substanzen, aber auch kein Chlorammonium, so kann man die Auflösung bis zur Trockniss abdampfen, und die trockene Masse vorsichtig glühen, wobei das Schwefelzinn in Zinnoxyd verwandelt wird.

Das Kupferoxyd kann auf diese Weise weniger gut als die anderen genannten Oxyde von den Zinnoxyden getrennt werden, da Spuren vom Schwefelkupfer in Schwefelammonium aufgelöst werden können.

Sollten in einer Auflösung Zinnoxyd oder Zinnoxydul und Silberoxyd enthalten sein, so dürfen die Oxyde nur durch Schwefelammonium oder durch Salpetersäure getrennt werden. Man erhält ein unrichtiges Resultat, wenn man aus einer sauren Auflösung das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällt, weil mit demselben immer Zinnoxyd niedergeschlagen wird.

Sind die zu trennenden Oxyde im festen Zustande, so kann man bei der Scheidung der meisten eine Methode anwenden, welche weiter unten beschrieben werden wird.

**Trennung der Oxyde des Zinns von den Oxyden des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, von den Erden und den Alkalien.** — Sind diese Oxyde in Auflösungen enthalten, so können sie von den Oxyden des Zinns durch Schwefelwasserstoffgas getrennt werden, nachdem die Flüssigkeit sauer gemacht worden ist.

Es ist schon oben bemerkt, dass es für die Bestimmung des Zinns, wenn es als Schwefelzinn gefällt werden soll, gleichgültig ist, ob es als Oxydul oder Oxyd in der Auflösung enthalten ist, und ob es durch die Methode der Trennung mit mehr oder weniger Schwefel verunreinigt wird. — Bei der Trennung vom Zinkoxyde muss die Menge der freien Säure in der Auflösung nicht zu gering sein.

Sind die oxydirten Verbindungen nicht im aufgelösten, sondern im festen Zustande von einander zu scheiden, so wählt man oft besser eine andere Trennungsart, besonders wenn die Auflösung der Oxyde mit einiger Schwierigkeit verknüpft ist. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Verbindung mit drei Theilen kohlensauren Natrons und drei Theilen Schwefel, und schmelzt das Gemenge auf die oben (S. 286) angeführte Weise. Wird dann die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht, so bleiben die Schwefelmetalle des Mangans, Eisens, Zinks, Nickels und Kobalts ungelöst zurück, und können von der Auflösung des Schwefelzinns abfiltrirt werden. Man süfst sie mit Wasser aus, zu dem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist; gewöhnlich indessen sind diese Schwefelmetalle in einem solchen Zustande der Dichtigkeit, dass man sie mit reinem Wasser auswaschen kann. Sie können dann theils unmittelbar, theils nach dem Rösten, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus diesen Auflösungen gefällt werden. — Das aufgelöste Schwefelzinn wird durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Auf diese Weise können die Zinnoxyde auch von den Oxyden des Silbers, des Bleies, des Cadmiums, des Wismuths, und selbst von denen des Kupfers, getrennt werden.

Sind die Oxyde, welche mit dem Zinnoxyde verbunden sind, durch Wasserstoffgas bei erhöhter Temperatur reducirbar, so kann die oxydirte Verbindung dadurch zu einer Legirung reducirt werden, welche man durch Salpetersäure oder vermittelst Chlorgas ferner zersetzen kann.

Es ist einleuchtend, dass durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel das Zinnoxyd nicht von den Alkalien getrennt werden kann, wenigstens nicht, wenn diese auch ihrer Menge nach bestimmt werden sollen. Sind aber die Verbindungen des Zinnoxyds mit den Alkalien auflöslich, oder wenigstens leicht zersetzbar durch Säuren, so wird nach der Auflösung oder Zersetzung das Zinnoxyd durch Schwefelwasserstoffgas als

Schwefelzinn abgeschieden. In der abfiltrirten Flüssigkeit ist das Alkali enthalten.

Man kann auch die Zersetzung durch Schwefelsäure bewirken, und darauf eine sehr grofse Menge Wasser zur zersetzten Masse hinzufügen. Es bleibt schwefelsaures Zinnoxyd ungelöst, und das Alkali kann aus der filtrirten Flüssigkeit erhalten werden, was aber Unbequemlichkeiten hat, da dieselbe sehr verdünnt ist.

Die beste Methode, in den zinnsauren Alkalien die Menge des Alkali's zu bestimmen, ist folgende, es kann dabei freilich das Zinnoxyd nur aus dem Verluste gefunden werden. Man mengt die geglühte und darauf fein zerriebene und gewogene Verbindung mit ungefähr dem Fünffachen des Gewichts an reinem gepulverten Chlorammonium in einem kleinen Tiegel von Berliner Porcellan. Auf den Tiegel kann man einen kleinen concaven Deckel von Platin setzen, und auf die concave Oberfläche etwas Chlorammonium legen. Man glüht den Tiegel, mengt nach dem Erkalten den Rückstand mit einer neuen Menge von Chlorammonium, glüht wieder und wiederholt diese Operation so lange, bis der Tiegel nach dem Erkalten nicht mehr an Gewicht abnimmt. Wenn man die Verbindung ungefähr dreimal mit Chlorammonium behandelt hat, entsteht gewöhnlich durch fernere Behandlung damit kein neuer Gewichtsverlust. Alles Zinnoxyd ist als Zinnchlorid vollständig entwichen, das Alkali ist als Chlormetall zurückgeblieben, und kann seiner Menge nach sehr genau bestimmt werden. Gewöhnlich ist es in dem Porcellantiegel nicht einmal im geschmolzenen Zustande zurückgeblieben, und es ist anzurathen, es nach der Verflüchtigung des Chlorammoniums nicht bis zum Schmelzen zu erhitzen, um eine Verflüchtigung von geringen Mengen des alkalischen Chlormetalls zu vermeiden. Bisweilen, wenn ein Zutritt der Luft stattfindet, ist der Deckel mit einem dünnen Anfluge von Zinnoxyd bedeckt. Man vermeidet dies, wenn man auf denselben etwas Chlorammonium legt, und ist es geschehen, so kann man diesen Anflug durch Glühen mit Chlorammonium leicht entfernen.

B e s t i m m u n g d e r M e n g e n v o n Z i n n o x y d u l u n d v o n Z i n n o x y d, w e n n b e i d e z u s a m m e n v o r k o m m e n. — Sind in einer Auflösung Zinnoxydul und Zinnoxyd, oder Zinnchlorür und Zinnchlorid zusammen enthalten, und sollen die Mengen beider bestimmt werden, so ist wohl die beste Methode hierzu folgende: Man giefst die Zinnauflösung nach und nach unter gu-

tem Umrühren in eine Auflösung von Quecksilberchlorid, von welchem durch das Zinnoxydul oder Zinnchlorür ein Theil in Quecksilberchlorür verwandelt wird, das sich als ein unlöslicher, schuppig krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Man filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum, süfst es aus, trocknet es bei sehr gelinder Wärme und wägt es dann. Aus dem Gewichte desselben berechnet man leicht die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Zinnoxyduls oder Zinnchlorürs. War die ganze Menge des Zinns in der Auflösung nicht vorher bekannt, so muss sie aus einem besonderen Theile der Auflösung nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, am besten durch Schwefelwasserstoffgas bestimmt werden. Man kann dann leicht aus der Menge des Zinns die des Zinnchlorids oder Zinnoxyds finden.

Bei der Fällung des Quecksilberchlorürs muss man die Vorsicht anwenden, die Zinnauflösung in die Quecksilberchloridauflösung zu tröpfeln, und nicht umgekehrt; das Quecksilberchlorid muss ferner in grofsem Ueberschusse vorhanden sein, weil das Quecksilberchlorür sonst zu metallischem Quecksilber reducirt werden könnte. Man muss ferner das Ganze etwas erwärmen und das erhaltene Quecksilberchlorür erst nach längerer Zeit filtriren.

Berzelius schlägt folgende Methode vor. Man stellt eine gewogene Scheibe von reinem Zinn in die Flüssigkeit, die in einer Flasche enthalten ist, welche, ganz damit angefüllt, verschlossen an einem warmen Orte einige Tage stehen gelassen wird. Aus dem, was dann von der eingesetzten Zinnscheibe aufgelöst worden, ist leicht zu beurtheilen, wie weit das Zinn in der Lösung oxydirt oder mit Chlor verbunden enthalten war. Ist der Zinngehalt in der Flüssigkeit nicht bekannt, so theilt man sie in zwei Theile, bestimmt in dem einen Theile den Zinngehalt, und verwendet den anderen Theil zur Bestimmung der Menge von Zinn, welche die Flüssigkeit noch aufnehmen kann. — Es ist sehr wahrscheinlich, dass man besser Kupfer statt des metallischen Zinns anwenden kann, da das Zinn durch Chlorwasserstoffsäure, auch wenn diese in einem sehr verdünnten Zustande vorhanden ist, etwas angegriffen werden kann; aber mit Kupfer ist es noch nicht versucht worden.

---

# XXXVIII. Antimon.

**Bestimmung des Antimons und der Oxyde desselben.** — Das Antimon kann man aus seinen Auflösungen, es mag in denselben als antimonichte Säure oder als Antimonsäure enthalten sein, am besten dadurch vollständig fällen, dass man durch die saure verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Es wird dadurch Schwefelantimon von oranienrother Farbe gefällt. Wenn antimonichte Säure in der Auflösung gewesen ist, so bekommt man einen mehr ziegelrothen Niederschlag; wenn Antimonsäure vorhanden war, so geht die Farbe desselben etwas ins Gelbe über; doch hängt auch oft von der stärkeren oder geringeren Verdünnung der Flüssigkeit die Verschiedenheit der Farbe ab, so dass unter gewissen Umständen ein Niederschlag von Schwefelantimon, der aus einer Auflösung von Antimonsäure gefällt worden ist, ganz roth aussehen kann, was besonders dann der Fall ist, wenn die Auflösung der Antimonsäure nur durch organische Säuren, nicht durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt worden war, und die letztere ganz darin fehlt, in welchem Falle auch das Antimon schwieriger vollständig durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden wird, und schwer durch reines Wasser auszusüfsen ist.

Man hat angegeben, dass Antimon aus Auflösungen, welche Chlorwasserstoffsäure enthalten, vermittelst Schwefelwasserstoffgas nicht als reines Schwefelantimon gefällt würde, sondern dass dasselbe immer noch Chlorantimon enthielte, selbst wenn so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösungen geleitet würde, bis dasselbe stark vorwalte. Diese Thatsache ist indessen nicht richtig, wenn das erhaltene Schwefelantimon gut ausgesüfst worden ist, was nur dann Schwierigkeiten hat, wenn die Menge desselben aufserordentlich bedeutend ist.

Da die meisten concentrirten sauren Auflösungen des Antimons, sowohl wenn sie antimonichte, als auch, wenn sie Antimonsäure enthalten, bei der Verdünnung mit Wasser zersetzt werden und einen weifsen Niederschlag bilden, so ist es gut, vor der Verdünnung derselben mit Wasser reine Weinsteinsäure in gehöriger Menge hinzuzufügen. Wenn dies geschehen ist, kann man jede Antimonauflösung mit so vielem Wasser verdünnen, als man will, ohne dass sie dadurch milchicht wird. Es ist rath-

sam, dies so viel wie möglich zu beobachten, denn es ist immer besser, Schwefelwasserstoffgas durch eine klare, als durch eine milchichte Flüssigkeit zu leiten, da leicht, bei nicht gehöriger Vorsicht, etwas von dem Niederschlage, besonders wenn er schwer ist, der Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entgehen kann.

Wenn man aber gezwungen ist, die Gegenwart der Weinsteinsäure zu vermeiden, so geht es auch an, das Antimon aus einer chlorwasserstoffsauren Auflösung als Schwefelantimon zu fällen, wenn man folgendermafsen verfährt. Man verdünnt die Auflösung, wenn sie concentrirt ist, und viel Chlorwasserstoffsäure enthält, mit so vielem Wasser, als gerade hinreicht, um eine nur sehr schwache Trübung hervorzubringen. Dann leitet man Schwefelwasserstoffgas durch die Auflösung, und wenn dieselbe damit fast gesättigt ist, verdünnt man sie mit vielem Wasser, und fährt mit dem Durchleiten des Gases fort, bis die vollständige Sättigung erfolgt ist.

Es ist überhaupt zu empfehlen, das Antimon als Schwefelmetall nicht aus zu concentrirten sauren, sondern aus verdünnten Auflösungen zu fällen, besonders wenn diese viel Königswasser enthalten. Denn in concentrirten Auflösungen, auch wenn nur Chlorwasserstoffsäure zugegen ist, wird nicht alles Antimon gefällt, und bei Gegenwart von concentrirtem Königswasser wird oft erst das Schwefelwasserstoffgas durch dasselbe zersetzt, und eine grofse Menge Schwefel abgeschieden, ehe Schwefelantimon gefällt werden kann.

Hat man so lange Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung strömen lassen, dass diese ganz damit gesättigt ist und stark danach riecht, so lässt man die Flüssigkeit an der Luft oder bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas fast verschwunden ist. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, weil in der mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit nicht ganz unbedeutende Spuren von Schwefelantimon aufgelöst bleiben, die sich vollständig fällen, wenn kein freier Schwefelwasserstoff mehr in der Auflösung enthalten ist. Dies ist besonders der Fall, wenn in der Auflösung Antimonsäure, weniger, wenn darin antimonichte Säure enthalten war. Das Schwefelantimon filtrirt man darauf auf einem genau gewogenen Filtrum, süfst es mit reinem Wasser gut, besonders von aller Chlorwasserstoffsäure aus, und trocknet es bei äufserst gelinder Wärme so lange, bis es nichts mehr am Gewicht verliert; alsdann wird es seiner Menge nach bestimmt.

Nur in sehr wenigen Fallen ist es rathsam, aus dem Gewichte des Schwefelantimons den Gehalt an Antimon zu berechnen. Es kann dies nur dann stattfinden, wenn man mit Bestimmtheit weiſs, dass in der Auflösung das Antimon als antimonichte Säure vorhanden war. Dies ist der Fall, wenn diese Säure, oder Schwefelverbindungen des Antimons in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind Aber auch dann ist bisweilen in dem Schwefelantimon schon eine gewisse Menge überschüssigen Schwefels vorhanden, der sich aus der Auflösung, durch Zersetzung des darin aufgelösten freien Schwefelwasserstoffs an der Luft abgeschieden hat, so dass auch in diesem Falle die Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon etwas unsicher wird. Bei Auflösungen in Königswasser hat man entweder Mengungen von Beiden Oxydationsstufen des Antimons oder nur Antimonsäure.

Will man indessen aus dem Gewichte eines bei der Kochhitze des Wassers getrockneten Schwefelantimons, das aus einer Auflösung der antimonichten Säure oder des Chlorantimons niedergeschlagen worden ist, die Menge des Antimons berechnen, so muss man nie versäumen, nach dem Wägen eine kleine Quantität davon in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufzulösen. Löst es sich darin, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, vollständig auf, so kann man wohl sicher sein, dass das Schwefelantimon der antimonichten Säure entspricht; bleibt indessen bei der Auflösung Schwefel ungelöst, so muss man untersuchen, wie viel Antimon in einer gewogenen Quantität des Schwefelantimons enthalten ist, und daraus den ganzen Gehalt an Antimon bestimmen. Dies muss immer geschehen, wenn das Antimon auf einer höheren Oxydationsstufe in der Auflösung enthalten war, aus welcher es durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist.

Um das erhaltene Schwefelantimon auf seinen Gehalt an Antimon zu untersuchen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Die eine Methode ist folgende: Man trocknet das Schwefelantimon mit dem vorher genau gewogenen Filtrum so lange bei 100° C., bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt, und schüttet, wenn das getrocknete Schwefelantimon genau mit dem Filtrum gewogen ist, die gröſsere Quantität davon, oder so viel, als sich ohne Reiben des Filtrums davon trennen lässt, in einen Kolben, und wägt das Filtrum mit dem noch daran hängenden Schwefelantimon, um genau die Menge von Schwefelantimon zu erfahren, welche zum Versuche angewandt wird. In den Kolben

tröpfelt man nach und nach mit der gröfsten Behutsamkeit rauchende Salpetersäure, und vermeidet jedes Spritzen, das durch die sehr heftige Einwirkung derselben entstehen kann. Man giefst darauf mehr Salpetersäure hinein, und fügt dann so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass das Antimon vollständig aufgelöst wird. Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure schwächere Salpetersäure, oder nicht sehr starkes Königswasser an, so kann dadurch aus dem sehr fein zertheilten Schwefelantimon eine geringe Spur von Schwefelwasserstoffgas entwickelt werden, was sorgfältig zu vermeiden ist. Um das Schwefelantimon zu oxydiren, kann man indessen auch eine schwächere Salpetersäure anwenden; man muss diese nur vorher beinahe bis zum Kochen erhitzt haben, ehe man sie auf das Schwefelantimon giefst; es wird sogleich oder später ebenfalls Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, um das oxydirte Antimon vollständig aufzulösen.

Man lässt nun das Königswasser so lange mit dem Schwefelantimon digeriren, bis entweder nur etwas gelber Schwefel ungelöst zurückgeblieben, oder bis auch dieser aufgelöst worden ist. Gewöhnlich oxydirt sich aller Schwefel vollständig, wenn man starke, rauchende Salpetersäure angewandt hat; bleibt Schwefel zurück, so ist die Menge desselben gewöhnlich nur gering. Man setzt darauf Weinsteinsäure in hinreichender Menge hinzu. Mit dem Zusetzen dieser Säure darf man nicht zu lange warten; sondern nachdem das Königswasser einige Zeit mit dem Schwefelantimon digerirt hat, und der Schwefel eben gelb geworden ist, muss sie hinzugefügt werden. Hat man dies versäumt, und hat sich etwas Antimonsäure krystallinisch abgeschieden, so kann diese nach ihrer Ausscheidung selbst in einem grofsen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure nur schwer oder gar nicht vollständig aufgelöst werden. Setzt man aber zur rechten Zeit Weinsteinsäure hinzu, so scheidet sich auch nach langem Stehen nie Antimonsäure aus.

Man fügt darauf eine hinreichende Menge von Wasser hinzu, und filtrirt den etwa zurückgebliebenen Schwefel auf einem sehr kleinen gewogenen Filtrum ab, trocknet ihn sorgfältig bei äufserst gelinder Wärme, und bestimmt sein Gewicht. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag entsteht; dann erwärmt man das Ganze sehr mäfsig, damit der Niederschlag der schwefelsauren Baryterde sich gut absetze. Dieser wird filtrirt und

ausgesüfst. Das Aussüfsen der schwefelsauren Baryterde erfordert in diesem Falle, wegen der Anwesenheit von Salpetersäure, viel Zeit; es ist gut, dazu heifses Wasser anzuwenden. Nach dem Trocknen glüht man sie, bestimmt ihr Gewicht, und berechnet daraus die in ihr enthalteue Menge von Schwefel. Wenn bei der Behandlung des Schwefelantimons mit Königswasser Schwefel ungelöst zurückgeblieben ist, so rechnet man die Menge desselben zu der hinzu, die in der schwefelsauren Baryterde enthalten war. Dann zieht man die Menge des Schwefels von der des angewandten Schwefelantimons ab, und erfährt dadurch die im Schwefelantimon enthaltene Quantität Antimon.

War die Menge der Weinsteinsäure, welche zu der Antimonauflösung gesetzt wurde, sehr bedeutend, so enthält die gefällte schwefelsaure Baryterde eine kleine Menge von weinsteinsaurer Baryterde, welche durch das sorgfältigste Auswaschen nicht von ihr getrennt werden kann. Durchs Glühen verwandelt sich dieselbe in kohlensaure Baryterde. Bei genauen Analysen muss daher nach dem Glühen und Wägen der schwefelsauren Baryterde, wenn die Menge derselben nur einigermafsen bedeutend ist, dieselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt werden. Man filtrirt die Auflösung, und fällt aus ihr vermittelst einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde als schwefelsaure Baryterde, deren Gewicht man bestimmt. Man berechnet aus demselben die entsprechende Menge von kohlensaurer Baryterde, und zieht das Gewicht derselben von dem der früher erhaltenen schwefelsauren Baryterde ab.

Das Schwefelantimon kann auch durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt werden. Man bringt das trockene chlorsaure Kali mit dem Schwefelantimon in ein grofses Becherglas, oder in einen Kolben, und setzt darauf nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu. Man lässt das Ganze in der Kälte stehen, weil, wenn man es sogleich erhitzte, durch die heftige Einwirkung leicht eine kleine Explosion entstehen könnte. Nach einiger Zeit, nachdem der Schwefel, wenn sich etwas von demselben überhaupt ausgeschieden hat, gelb geworden ist, erhitzt man etwas, setzt Weinsteinsäure hinzu, und darauf Wasser. Man filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel und verfährt nun, wie vorher angegeben ist. Doch muss man hierbei die Weinsteinsäure nie nach, sondern vor dem Zusetzen von Wasser hinzufügen, weil einmal ausgeschiedene Antimonsäure oft schwer wieder auflöslich ist.

Die andere Methode, um aus dem Schwefelantimon den Gehalt an Antimon zu bestimmen, besteht darin, dass man eine gewogene Quantität von Schwefelantimon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, wodurch man regulinisches Antimon erhält, dessen Gewicht man bestimmt. Gewöhnlich geschieht dies in einer Glaskugel, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, von einer ähnlichen Art, wie sie zur Reduction der Eisenoxyde gebraucht wird, und Seite 122 abgebildet ist. Wenn das erhaltene Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum getrocknet und gewogen worden ist, nimmt man die gröfsere Quantität davon, und legt sie in die genau gewogene Kugelröhre. Man sucht alles in die Kugel zu bringen, und reinigt mit der Fahne einer Feder die Glasröhren zu beiden Seiten der Kugel; alsdann wägt man den Apparat, und erfährt dadurch die Menge des Schwefelantimons, die zum Versuche angewandt wird. Nun leitet man trockenes Wasserstoffgas durch den Apparat, und erhitzt, wenn dieser ganz damit angefüllt ist, die Kugel mit dem Schwefelantimon sehr allmälig. Ist das Schwefelantimon so zusammengesetzt, dass es der antimonichten Säure entspricht, so verwandelt sich aller Schwefel in Schwefelwasserstoffgas, und Antimon bleibt zurück; ist es aber eine höhere Schwefelungsstufe des Antimons, oder ist es eine Mengung von mehreren Schwefelungsstufen, so bleibt gleichfalls metallisches Antimon zurück; es sublimirt sich aber zuerst Schwefel, und darauf bildet sich Schwefelwasserstoffgas. Der Schwefel setzt sich zuerst in dem oberen Theile der Kugel ab, er wird aber durch die fortgesetzte Hitze und durch den Strom des Wasserstoffgases immer weiter nach dem Ende der Glasröhre getrieben, welche der Entbindungsflasche am entferntesten ist. Durch eine kleine Spirituslampe treibt man den Schwefel, so wie er sich sublimirt, aus der Röhre, und wenn kein neuer Schwefel und keine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas mehr bemerkt wird, lässt man das Ganze erkalten, während das Wasserstoffgas noch fortwährend entwickelt wird. Nach dem vollständigen Erkalten nimmt man den Apparat aus einander und wägt ihn. Der Gewichtsverlust, den man findet, besteht in Schwefel; das Zurückbleibende ist Antimon.

Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn man entweder keinen Geruch von schweflichter Säure in dem angezündeten wegströmenden Wasserstoffgase bemerkt, oder besser, wenn ein Glasstab mit Ammoniak befeuchtet, und in einiger Entfernung über die

Flamme des wegströmenden Wasserstoffgases gehalten, keine weifse Nebel erzeugt.

Diese Methode giebt nur bei gehöriger Vorsicht ein genaues Resultat. Es ist nicht zu vermeiden, dass sich ein kleiner Theil des Antimons sublimirt, der sich theils an die obere Fläche der Kugel ansetzt, theils auch, wenn die Hitze während der Operation sehr stark ist, bis in die Röhre fortgeht; wollte man aber eine schwächere Hitze anwenden, so würde aus dem Schwefelantimon nicht vollständig aller Schwefel ausgetrieben werden. Von dem Antimon wird ein aufserordentlich geringer Theil durch das Wasserstoffgas wirklich fortgeführt, welcher als Antimonwasserstoffgas entweicht, weshalb dieses zuletzt auch mit einer Flamme brennt, die einen fast unmerklichen Antimonrauch ausstöfst, und an der Mündung der Röhre, wo das Gas entzündet wird, eine höchst geringe Spur von Antimonoxyd absetzt. Aus diesem Grunde erhält man bei den meisten Analysen etwas weniger Antimon und mehr Schwefel, als man eigentlich erhalten sollte, da die Menge des Schwefels aus dem Gewichtsverluste bestimmt wird; es beträgt indessen die Menge Antimon, die auf diese Weise verloren geht, gewöhnlich bei gehöriger Vorsicht nur $\frac{1}{4}$ Procent, bei minderer Vorsicht kann dieselbe indessen ein halbes bis ein ganzes Procent ausmachen. Den geringsten Verlust an Antimon erhält man, wenn man die Glasröhre des Apparates, aus welcher das Wasserstoffgas entweicht, und die etwas lang und von schwer schmelzbarem Glase sein, auch einen kleinen Durchmesser haben muss, an einer Stelle mit der Flamme einer Lampe mit doppeltem Luftzuge so stark erhitzt, als es das Glas ertragen kann. Dadurch wird das Antimon aus dem Antimonwasserstoffgase reducirt, und setzt sich in der Röhre ab. Je langsamer man das Schwefelantimon im Anfange erhitzt, um so weniger verflüchtigt sich von dem Antimon. Zuletzt nur muss man auf kurze Zeit eine stärkere Hitze geben. Das reducirte Antimon fliefst dabei nicht zu einem einzigen Korne zusammen, sondern bildet mehrere kleine metallische Körner. Hat man während des Strömens des Wasserstoffgases das Schwefelantimon sehr lange Zeit gelinde erhitzt, so erhält man das reducirte Antimon mit Krystallflächen, die demselben durch ihren Glanz eine schwärzere Farbe geben, als das durch eine stärkere Hitze reducirte Antimon besitzt.

Man kann auch zur Reduction des Schwefelantimons sich eines ähnlichen Apparates bedienen, wie der S. 80 zur Reduction

des Manganoxyds abgebildete. Man wendet dazu aber einen Porcellantiegel an; derselbe ist mit einem Porcellandeckel versehen, durch welchen ein dünnes Porcellanrohr geht; der Deckel passt lose zum Tiegel, wie bei anderen Porcellantiegeln. Man verfertigt diese Apparate von einem nicht zu hohen Gewichte auf der königl. Porcellanmanufactur in Berlin. Nachdem man das Schwefelantimon in dem Porcellantiegel getrocknet hat, erhitzt man es so lange vorsichtig bei geringer Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Nach der Reduction ist die innere Seite des Porcellandeckels mit metallischem Antimon überkleidet, so dass man glauben möchte, das Resultat des Versuches wäre wenig genau, was indessen nicht der Fall ist. In jedem Falle ist diese Reduction des Schwefelantimons bei weitem bequemer, als die in einer Kugelröhre. Das Porcellanrohr mit dem Deckel sind vor dem Versuche genau gewogen worden. Man wägt den Apparat nach dem Versuche, und die Gewichtszunahme von einigen Milligrammen, die man erhält, besteht in metallischem Antimon.

Jede höhere Schwefelungsstufe des Antimons könnte man zwar durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft in die niedrigste Schwefelungsstufe verwandeln, und hieraus den Gehalt an Antimon berechnen, doch giebt dies kein genaues Resultat, theils weil die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons selbst nicht ganz feuerbeständig ist, theils weil durch die atmosphärische Luft in der kleinen Retorte, oder in dem Kolben, worin der Versuch geschehen müsste, etwas antimonichte Säure würde erzeugt werden, welche mit dem sublimirten Schwefel im Halse der Retorte eine Verbindung von Schwefelantimon und antimonichter Säure bilden würde. Dies lässt sich indessen vermeiden, wenn die Erhitzung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas bewerkstelligt wird.

Wenn man die höchsten Schwefelungsstufen des Antimons mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und es scheidet sich Schwefel aus, der bei längerer Digestion mit heifser Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe annimmt. Filtrirt man denselben auf einem gewogenen Filtrum, und süfst ihn zuerst mit Wasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure gesetzt hat, und endlich mit reinem Wasser aus, so kann man aus dem Gewichte dieses Schwefels die Menge des Schwefelantimons und auch die der Antimonsäure berechnen.

Diese Methode ist besonders bei der Untersuchung der Schwefelsalze, welche das höchste Schwefelantimon mit alkalischen Schwefelmetallen bildet, anzuwenden. Man behandelt diese unmittelbar so lange mit starker Chlorwasserstoffsäure, bis der abgeschiedene Schwefel von gelber Farbe ist. Man kann dann immer noch die Menge des Antimons in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit, in welcher er als antimonichte Säure enthalten ist, finden, am besten auf die sogleich zu beschreibende Weise.

Ist nämlich das Antimon in einer Flüssigkeit als antimonichte Säure enthalten, so geht es sehr gut an, die Menge desselben dadurch zu bestimmen, dass man eine Goldchloridauflösung hinzusetzt, und aus der Menge des reducirten Goldes die Menge der antimonichten Säure berechnet. Man wendet dazu eine Auflösung des Natrium- oder auch des Ammoniumgoldchlorids an. Die antimonichte Säure muss in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst sein, aber die Auflösung einen sehr bedeutenden Ueberschuss von dieser Säure enthalten. Nachdem die Flüssigkeiten mit einander gemischt sind, lässt man das Ganze mehrere Tage hindurch an einem gelinde erwärmten Orte stehen. Wenn die Chlorwasserstoffsäure nicht in sehr grofser Menge vorhanden ist, so scheidet sich neben dem reducirten Golde auch Antimonsäure aus, und ist diese einmal ausgeschieden, so kann man sie sehr schwer, selbst durch grofse Mengen von Chlorwasserstoffsäure auflösen. Man muss daher der Ausscheidung derselben durch eine sehr grofse Menge von vorher hinzugesetzter Chlorwasserstoffsäure zuvorkommen. Nach mehreren Tagen filtrirt man das reducirte Gold, lässt aber die abfiltrirte, das Uebermaafs von Goldchlorid enthaltende Flüssigkeit wieder einige Tage stehen, um zu sehen, ob sich nicht noch kleine Mengen von Gold abscheiden. Zum Aussüfsungswasser setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure. Das reducirte Gold wird nach dem Glühen gewogen.

Sollte sich aber mit dem Golde Antimonsäure abgeschieden haben, so wird diese mit dem Golde filtrirt. Nach dem Trocknen schmelzt man das Gold mit dem verbrannten Filtrum unter einer Decke von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali sehr vorsichtig in einem kleinen hessischen Tiegel bei einer so starken Hitze, dass das Gold zu einem Regulus zusammenfliefsen kann. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen, der Regulus von der Schlackendecke befreit und gewogen. — Es ist gut, in jedem Falle, auch wenn man keine Ausscheidung von Antimon-

säure bemerkt haben sollte, das geglühte und gewogene Gold auf diese Weise zu behandeln, um zu sehen, ob es dadurch an Gewicht abnimmt.

Diese Bestimmung der antimonichten Säure durch Goldchlorid giebt ein genaues Resultat.

Man muss zu diesen Versuchen immer eine Auflösung von den Doppelsalzen des Goldchlorids mit alkalischen Chlormetallen und nie Goldchloridauflösung anwenden, weil diese oft Goldchlorür enthalten kann.

Wenn in einer sehr verdünnten Flüssigkeit das Antimon seiner Menge nach bestimmt werden soll, so darf man sie nicht durch Abdampfen concentriren, wenn sie Chlorwasserstoffsäure enthält, wie dies fast immer der Fall ist. Es entweicht nämlich mit den Dämpfen der Chlorwasserstoffsäure auch Antimonchlorid, doch besonders erst, wenn die Flüssigkeit bei zu starker Hitze concentrirt wird. Die Verflüchtigung des Antimons kann nicht durch einen Zusatz von Schwefelsäure verhindert werden, wohl aber ziemlich durch Salpetersäure.

Trennung des Antimons von anderen Metallen. — Zur Trennung des Antimons von anderen Metallen bedient man sich bei regulinischen Antimonverbindungen oft der Salpetersäure, welche das Antimon oxydirt und das Oxyd unaufgelöst zurücklässt, während die Oxyde der anderen Metalle in der Salpetersäure aufgelöst werden. Man erhält indessen bei der Scheidung der Antimonverbindungen durch Salpetersäure kein so genaues Resultat, wie beim Gebrauch derselben Säure zur Trennung des Zinns von anderen Metallen. Denn die antimonichte Säure und die Antimonsäure, welche beide durch Einwirkung der Salpetersäure auf Antimon entstehen, sind in Salpetersäure nicht so unlöslich, wie das Zinnoxyd, weshalb die von den Antimonsäuren abfiltrirte Flüssigkeit, aufser den aufgelösten Oxyden, nicht unbeträchtliche Spuren von Antimon enthält. Für einen technischen Zweck zwar würde die Analyse der Antimonverbindungen vermittelst Salpetersäure ein hinreichend genaues Resultat geben; aber bei einer wissenschaftlichen Untersuchung der metallischen Verbindungen, welche Antimon enthalten, darf diese Methode nicht angewandt werden.

Trennung des Antimons vom Zinn. — Beide Metalle verhalten sich in ihren oxydirten Verbindungen gegen Reagentien so ähnlich, dass eine Trennung derselben mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpft ist. Aber beide Metalle werden häufig

mit einander legirt, und kommen zusammen in Legirungen vor, so dass gerade ihre Scheidung öfters verlangt wird. Seit längerer Zeit haben sich mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt, und es sind viele Methoden der Trennung vorgeschlagen worden, die mehr oder weniger genaue Resultate geben.

Die älteste Methode der Scheidung ist die von Chaudet (Ann. de Chim. et de Phys. Vol. III., pag. 376). Nach dieser soll die Trennung beider Metalle durch Chlorwasserstoffsäure bewirkt werden, was aber nur dann von Erfolg sein kann, wenn durch die Gegenwart einer grofsen Menge von Zinnchlorür die Einwirkung der Säure auf das Antimon geschwächt wird. Man muss sich also zuerst versichern, dass in der Legirung aufser Zinn und Antimon nicht noch andere Metalle vorkommen; darauf muss man zuerst das ungefähre Verhältniss bestimmen, in welchem diese beiden Metalle enthalten sind. Dies erfährt man am leichtesten auf die Weise, dass man einen Theil der zu untersuchenden Legirung mit zwanzig Theilen Zinn schnell zusammenschmelzt, das Geschmolzene auswalzt, und es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure längere Zeit kocht; das Ungelöste zeigt ungefähr die Menge des Antimons an, die in der Legirung enthalten ist. Dann schmelzt man mit der gröfsten Vorsicht die zu untersuchende Legirung mit so viel reinem Zinn zusammen, dass in der neuen Legirung das Verhältniss des Zinns zum Antimon sich wie zwanzig zu eins verhält. Das Zusammenschmelzen geschieht so, dass man die abgewogenen Metalle in Papier wickelt, sie in einen kleinen Schmelztiegel legt, mit einer Schicht Kohlenpulver bedeckt, um das Oxydiren zu verhindern, und sie zehn Minuten lang glühen lässt. Man lässt darauf den Tiegel erkalten, bürstet die metallische Kugel ab, plattet sie aus, und schneidet das Blech in mehrere Stücke; alsdann wickelt man Alles wiederum in Papier, und schmelzt es, mit Kohlenpulver bedeckt, eben so lange wie vorher. Dieses Umschmelzen ist nothwendig, um eine gleichförmige Legirung zu erhalten. Nachdem man sie wiederum sehr gut abgebürstet hat, walzt man sie sehr fein aus, und schneidet das Blech wieder mit der Scheere in mehrere Stücke. Man wägt davon so viel ab, als man zur Analyse gebraucht, und kocht es in einem Kolben mit einem Ueberschusse von starker Chlorwasserstoffsäure wenigstens zwei und eine halbe Stunde hindurch. Darauf verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, und filtrirt das fein zertheilte Antimon auf einem gewo-

genen Filtrum, auf welchem man es trocknet und wägt. Die Menge des Zinns berechnet man aus dem Verluste.

Sind mit Antimon und Zinn noch andere Metalle verbunden, so kann eine solche Legirung bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure andere Resultate geben. Blei kann aber in grofser Menge mit diesen beiden Metallen vereinigt sein, ohne die Genauigkeit zu beeinträchtigen.

Gay-Lussac (Ann. de Chim. et de Phys. Vol. XLVI, p. 222) hat folgende Methode zur quantitativen Bestimmung beider Metalle vorgeschlagen. Sind sie in einer Auflösung von Chlorwasserstoffsäure enthalten, und ist das gemeinschaftliche Gewicht beider bekannt, so wird in die Auflösung, nachdem zu derselben ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, wenn sie denselben nicht schon enthielt, ein Blech von reinem Zinn gesetzt, welches das Antimon als ein schwarzes Pulver niederschlägt. Die Fällung geschieht nicht vollständig in der Kälte, oder würde wenigstens sehr viel Zeit erfordern; wenn indessen das Ganze sehr gelinde erhitzt wird, so geschieht sie vollständig, wenn man nur Sorge trägt, in der Flüssigkeit einen Ueberschuss von Säure zu erhalten. Das Antimon wird darauf auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, ausgewaschen, und bei gelinder Hitze so lange getrocknet, bis das Gewicht desselben bestimmt werden kann. Die Menge des Zinns findet man durch den Verlust.

Sind beide Metalle in einer Auflösung enthalten, und kennt man nicht die Menge beider Metalle zusammengenommen, so kann man aus einem bestimmten Theile der Auflösung beide Metalle gemeinschaftlich durch Zink fällen, und in einem anderen Theile die Menge des Antimons durch Zinn bes immen.

Hat man eine Legirung von Zinn und Antimon zu untersuchen, so löst man dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, zu welcher man nach und nach kleine Mengen von Salpetersäure setzt.

Da man nach der Methode von Gay-Lussac, so wie auch nach der von Chaudet, nur unmittelbar das Antimon, das Zinn aber durch den Verlust findet, so hat Levol (Ann. de Chim. et de Phys., 3me Série, Vol. XIII. p. 125) die Methode von Chaudet dahin modificirt, dass er die Legirung beider Metalle durch Chlorwasserstoffsäure, zu welcher er chlorsaures Kali gesetzt hat, auflöst, aus der Auflösung beide Metalle durch metallisches Zink fällt, und ohne die Auflösung des Chlor-

zinks abzugiefsen, durch starke Chlorwasserstoffsäure das Zinn auflöst, welches man aus der Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas fällen kann, während das Antimon ungelöst zurückbleibt.

Elsner (Journ. für prakt. Chemie, Bd. XXXV, S. 313.) hat zwar diese Methode nicht genau befunden, da neben dem Zinn auch Antimon durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, aber Levol wendet mit Recht gegen diese Bemerkung ein, dass durch die Anwendung des Chlorzinks die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Antimon bedeutend geschwächt wird.

Die beste Methode der Trennung beider Metalle von einander ist folgende. Die Legirung wird, so viel wie es angeht, zerkleinert, und in einem grofsen Becherglase vorsichtig mit starker aber reiner Salpetersäure (vom specif. Gewichte 1,4) übergossen. Nachdem die heftige Oxydation stattgefunden hat, wird bei gelinder Hitze die überschüssige Säure verjagt, und die entstandenen Oxyde bis zur Trockniss abgedampft. Dann werden sie zuerst sehr schwach geglüht, und darauf in einem Silbertiegel mit einem bedeutenden Ueberschuss von reinem Natronhydrat geschmolzen und einige Zeit im glühenden Fluss erhalten. Die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht; der Tiegel wird darauf mit Wasser vollständig gereinigt, und Alles in ein grofses Becherglas gespült. In diesem lässt man das schwerlösliche antimonsaure Natron sich setzen; das zinnsaure Natron, dessen Säure von der Modification des Zinnoxyds *a* ist, ist vollständig im Wasser aufgelöst. Wollte man nun dies zinnsaure Natron vom antimonsauren Natron nur durch Wasser trennen, so würde das Resultat der Analyse sich der Wahrheit nur ziemlich entfernt nähern, da das antimonsaure Natron nicht ganz unauflöslich darin ist. Auch läuft das Wasser, wenn man das antimonsaure Natron auswaschen will, nachdem die Auflösung des zinnsauren Natrons abfiltrirt worden ist, opalisirend durchs Filtrum, was man nur dadurch einigermafsen verhindern kann, wenn man zum Waschwasser etwas kohlensaures Natron setzt.

Man erhält indessen genaue Resultate, wenn die Trennung der beiden Salze durch Weingeist geschieht. Nachdem man nämlich mit vielem Wasser den geschmolzenen Inhalt des Silbertiegels in ein Becherglas gespült hat, setzt man zu der wässerigen Flüssigkeit so viel Alkohol vom specif. Gewicht 0,833, dass das Verhältniss des Volumens desselben zu dem des angewandten Wassers wie 1 zu 3 wird. Man mengt Alles gut durch einander, und lässt es sich gut absetzen. In dem verdünnten Wein-

geist bleibt das zinnsaure Natron vollständig aufgelöst, während das antimonsaure Natron sich vollständig abgesetzt hat. Auch das kohlensaure Natron, das sich während des Schmelzens gebildet hatte, wird wie das überschüssige Natronhydrat vom verdünnten Weingeist aufgelöst. Die Flüssigkeit ist vollständig klar und lässt sich gut filtriren; das antimonsaure Natron muss darauf mit stärkerem Weingeist (aus gleichen Volumen von Wasser und Alkohol von 0,833 specif. Gewicht bestehend) und zuletzt mit noch stärkerem Weingeist (aus 3 Vol. Alkohol von der genannten Stärke und einem Vol. Wasser) so lange ausgesüfst werden, bis etwas von der abfiltrirten Flüssigkeit, mit etwas verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, nach längerem Stehen keinen gelblichen Niederschlag von Schwefelzinn mehr fallen lässt. Es ist gut, in dem verdünnten Weingeist, der zum Auswaschen dient, eine sehr kleine Menge von kohlensaurem Natron aufzulösen.

Der Weingeist muss aber genau von der angegebenen Stärke angewandt werden. Nimmt man schwächeren Weingeist, so würde sich neben dem zinnsauren Natron auch etwas antimonsaures Natron auflösen. Es ist dies namentlich der Fall, wenn man zum Auswaschen des antimonsauren Natrons einen schwachen Weingeist anwendet; derselbe muss sogar stärker sein, als der, in welchem das zinnsaure Natron gelöst ist. — Wendet man aber stärkeren Weingeist an, so dass der gröfste Theil des während des Schmelzens gebildeten kohlensauren Natrons ungelöst bleibt, so bleibt mit demselben auch bedeutend viel zinnsaures Natron ungelöst, so dass man dadurch oft einen grofsen Verlust, von 8 bis 9 Proc., erhalten kann.

Die alkalische Auflösung des zinnsauren Natrons wird längere Zeit einer gelinden Hitze ausgesetzt, um den gröfsten Theil des Weingeistes zu verjagen; dann wird sie mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, und durch Schwefelwasserstoffgas das Zinn als Schwefelzinn gefällt, das in Zinnoxyd verwandelt wird (S. 284).

Das antimonsaure Natron wird auf dem Filtrum mit einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure übergossen, worin es sich leicht auflöst. Man kann anfangs den Hals des Trichters vermittelst eines durchbohrten Korks luftdicht auf einer Flasche befestigen, damit die Säuren lange mit dem antimonsauren Natron in Berührung bleiben können, um die Auf-

lösung zu befördern. Das Filtrum süfst man mit einer Mengung von verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure so lange aus, bis die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, nach einiger Zeit keine röthliche Fällung von Schwefelantimon zeigt. Aus der Lösung wird darauf durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon gefällt, in welchem der Antimongehalt bestimmt wird.

Diese Methode giebt bei gehöriger Beachtung aller Vorsichtsmafsregeln recht genaue Resultate. Ein unangenehmer Umstand bei der Ausführung derselben ist jedoch die Anwendung des Silbertiegels, welche nicht zu umgehen ist. Bisweilen wird dadurch das gefällte Schwefelzinn mit einer sehr geringen Spur von schwarzem Schwefelsilber verunreinigt.

Trennung des Antimons vom Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth, Blei, Cadmium, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan; ferner vom Golde und Platin. — Die Oxyde, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, lassen sich gröfstentheils von dem Antimon durch Behandlung mit Schwefelammonium trennen, da alle Schwefelungsstufen des Antimons hierin auflöslich sind. Auf dieselbe Weise können auch die Metalloxyde, welche nur aus neutralen oder alkalischen Auflösungen sich durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niederschlagen lassen, von den Oxyden des Antimons geschieden werden. Das Verfahren dabei ist folgendes: Die oxydirte oder metallische Verbindung wird in einem kleinen Kolben durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; ist sie hierin nicht ganz löslich, wie dies fast immer der Fall ist, so wendet man an ihrer Statt Königswasser an. Die concentrirte Auflösung wird dann im Kolben mit Ammoniak übersättigt, wodurch fast immer ein sehr starker Niederschlag entsteht, indem fast Alles gefällt wird. Man fügt darauf eine zur Auflösung des Antimons hinlängliche Menge von Schwefelammonium hinzu, und verkorkt den Kolben. Gewöhnlich entsteht dadurch in der Kälte eine voluminöse schwarzbraune Fällung, weil auch zuerst ein sehr grofser Theil des entstandenen Schwefelantimons sich mit den unlöslichen Schwefelmetallen ausscheidet; aber durch Digestion bei gelinder Wärme wird der Niederschlag immer weniger voluminös und schwarz gefärbt.

Je mehr das Schwefelammonium freien Schwefel enthält, um so besser geschieht die Trennung, da das Schwefelantimon sich um so leichter auflöst. Es ist daher oft gut,

in dem Schwefelammonium eine kleine Menge von gepulvertem Schwefel aufzulösen. Wenn kein Mangan, oder Zink, oder Cadmium vorhanden, und der Niederschlag ganz schwarz geworden ist, kann man das Ganze vollständig erkalten lassen und nachdem man Wasser hinzugesetzt hat, filtriren. Das Filtriren und Aussüfsen muss ohne Unterbrechung hinter einander geschehen; auch darf man zum Aussüfsen kein reines, sondern nur mit etwas Schwefelammonium gemischtes Wasser anwenden. Die filtrirte Flüssigkeit enthält alles Antimon als Schwefelantimon aufgelöst; man fällt es daraus durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure, welche man nicht mit einem Male, sondern allmälig zusetzt, und womit man die Auflösung schwach sauer macht.

Das so erhaltene Schwefelantimon ist mit Schwefel gemengt, der sich bei Zersetzung des überschüssigen Schwefelammoniums ausgeschieden hat. Man lässt die Flüssigkeit über dem Niederschlage bei höchst gelinder Wärme so lange stehen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht; dann filtrirt man das Schwefelantimon auf einem gewogenen Filtrum und trocknet es. Nach dem Trocknen wird es gewogen, und nach einer der Methoden, die oben angegeben worden sind, analysirt. Am besten ist es in diesem Falle, das Schwefelantimon durch Wasserstoffgas im Porcellantiegel zu reduciren. — Die durch Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure, oder mit Königswasser behandelt und nach den Methoden von einander getrennt, die früher angegeben worden sind.

Es ist hierbei zu bemerken, dass es nothwendig ist, die zu analysirende Verbindung, vor der Behandlung mit Schwefelammonium, in Säuren aufzulösen, und die Auflösung mit Ammoniak zu übersättigen; dies ist auch dann nöthig, wenn die Verbindung oxydirt ist. Und selbst wenn die Substanz sehr fein gepulvert ist, darf man sie nicht unmittelbar mit Schwefelammonium übergiefsen, weil ganz trockene Oxyde oft sehr unvollständig dadurch in Schwefelmetalle umgeändert werden.

Die Metalle, welche auf diese Weise vom Antimon getrennt werden können, sind: Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Cadmium, Blei, Wismuth, Silber und Quecksilber. Wenn Quecksilber mit dem Antimon verbunden war, muss man nach dem Zusetzen von Schwefelammonium das Ganze vollständig erkalten und längere Zeit stehen lassen, ehe man es filtriren kann. Was hier im Allgemeinen von den Metallen gesagt ist, gilt auch von den Oxy-

den derselben. Kupfer kann nicht ganz vollständig auf diese Weise vom Antimon getrennt werden, noch weniger gut Nickel; gar nicht hingegen Gold und Platin, da die Schwefelmetalle derselben, wie das Schwefelantimon, in Schwefelammonium auflöslich sind.

Eine andere Methode, metallisches Antimon von den meisten anderen Metallen zu trennen, ist folgende: Man leitet über eine gewogene Quantität der Metalllegirung Chlor, indem man sich dazu eines solchen Apparats bedient, wie er S. 217 abgebildet ist. Lässt die Legirung sich pulvern, so wendet man sie im gepulverten Zustande an. Ist dies nicht der Fall, so nimmt man die Stücke der Legirung so klein als man sie erhalten kann. Die Glaskugel *e*, an welche zu beiden Seiten Glasröhren angelöthet sind, wird zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Legirung gewogen; hierauf biegt man die eine Glasröhre rechtwinklig, stellt den Apparat zusammen, und leitet die rechtwinklig gebogene Glasröhre in die Flasche *f*. Diese ist bis zur Hälfte, oder bis zum dritten Theile ihres Volumens mit einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, angefüllt. Die Glasröhre reicht einige Linien tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit. Wenn der Apparat mit Chlorgas angefüllt ist, erwärmt man sehr vorsichtig die Glaskugel. Die Metalle verwandeln sich dadurch in Chlormetalle, von denen das flüchtige Chlorantimon abdestillirt und durch die Flüssigkeit in der Vorlage zersetzt wird. Die Weinsteinsäure und die Chlorwasserstoffsäure verhindern, sobald sie beide in hinreichender Menge vorhanden sind, das Milchichtwerden der Flüssigkeit. Wenn sich nichts Flüchtiges mehr entwickelt, lässt man die Kugel erkalten.

Bei Untersuchungen dieser Art kann ein Umstand eintreten, der die Analyse sehr ungenau macht. In der Kälte werden die meisten Legirungen des Antimons nicht besonders angegriffen. Wenn man aber die Verbindung zu erwärmen anfängt, so absorbirt sie mit einem Male so viel Chlorgas, dass sie zu glühen beginnt, und die Flüssigkeit der Vorlage sehr leicht in die Kugel *e* steigen kann. Es ist daher nothwendig, dass vor dem Erhitzen der Legirung man die Röhre aus der Flüssigkeit zieht, so dass die Mündung derselben einige Linien von der Oberfläche der Flüssigkeit entfernt ist. Sobald man an einem Stücke der Legirung die Feuererscheinung bemerkt, hört man sogleich zu erhitzen auf.

Darauf schneidet man den gröfsten Theil der rechtwinklig gebogenen Glasröhre ab, und spült diese vollständig mit Wasser aus, welches man in die Flasche thut. Die hierin befindliche Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, und fällt daraus durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon. Die in der Glaskugel befindlichen Chlormetalle wägt man, um die Menge derselben zu bestimmen. Man unterlässt dies jedoch, wenn Kupfer oder einige andere Metalle in der Legirung enthalten sind, deren Menge nicht aus dem Gewicht der erhaltenen Chlormetalle berechnet werden kann. Das Wägen geschieht entweder so, dass man das Gewicht des Apparates, nachdem ein Theil der gebogenen Glasröhre abgeschnitten ist, bestimmt, die Chlormetalle alsdann in Wasser auflöst, und den leeren Apparat wiederum wägt, oder auch auf die Weise, dass man den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, der gut ausgespült und getrocknet worden ist, gemeinschaftlich mit der Glaskugel wägt, wodurch sich das Gewicht der Chlormetalle ergiebt, da die Glaskugel schon vorher gewogen war. Dies letztere Verfahren ist vorzüglich dann zu beobachten, wenn man Chlormetalle hat, die in Wasser und in Säuren unlöslich sind, wie z. B. Chlorsilber. Die Analyse der Chlormetalle geschieht nach Regeln, die im Vorhergehenden angegeben worden sind. Ist Chlorsilber mit anderen Chlormetallen in der Glaskugel enthalten, so behandelt man sie mit Wasser und etwas Säure, wozu man am besten Chlorwasserstoffsäure nehmen kann; dann setzt man viel Wasser hinzu, erwärmt das Ganze, und filtrirt von dem ungelösten Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt, die Flüssigkeit ab. Aus dieser fällt man nun nach den früher beschriebenen Methoden die übrigen Metalle, und bestimmt ihr Gewicht. — Auf diese Weise kann das Antimon vom Kobalt, Nickel, Blei, Kupfer, Silber, Platin und Gold getrennt werden. Wenn Blei zugegen ist, darf die Kugel aber nicht zu stark erhitzt werden.

Diese Methode ist zwar im Allgemeinen nicht so sehr zu empfehlen, wie die vorher beschriebenen, nach welchen man das Antimon aus Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, oder es durch einen Ueberschuss von Schwefelammonium auflöst; allein sie ist, wie noch weiter unten gezeigt werden wird, besonders allen übrigen vorzuziehen, wenn Schwefelantimon von anderen Schwefelmetallen getrennt werden soll. Die metallischen Legirungen werden nämlich durch Chlor schwerer zer-

setzt, als die Schwefelmetalle, und dann tritt bei der Analyse vieler Legirungen durch Chlor oft der Fall ein, dass das zurückbleibende Chlormetall, wenn es schmelzbar ist, kleine Antheile der noch unzerlegten Legirung umhüllt, und sie gegen die Einwirkung des Chlorgases schützt, besonders wenn die Legirung nicht gepulvert werden kann.

Man hat versucht, das Antimon von manchen edlen Metallen, namentlich vom Silber, auf einer Kapelle in der Muffel eines Probirofens abzutreiben, wobei das Antimon sich zu antimonichter Säure oxydirt und als Rauch verflüchtigt, während das Silber zurückbleibt und gewogen wird. Indessen, wenn eine Legirung, die blofs aus Silber und Antimon besteht, auf diese Weise auf einer Kapelle von Knochenasche so lange in der Muffel geglüht wird, bis kein Antimonrauch mehr bemerkbar ist, so erhält man, nach von Bonsdorff (Schweigger's Jahrbuch, Bd. XXXIV. S. 235.), einen Silberregulus, dessen Oberfläche matt und graulich ist, und der ungefähr noch ein Procent Antimon enthält, weshalb er sich auch nicht ganz vollständig in Salpetersäure auflöst. Wenn aber der erhaltene Regulus mit ungefähr dem Fünffachen seines Gewichtes an reinem Blei noch einmal abgetrieben wird, bis das Blicken des Silbers sich zeigt, so ist der erhaltene Silberregulus frei von Antimon. — Auf ähnliche Weise würde man auch Antimon vom Golde trennen können. Die Scheidung dieser beiden Metalle in Auflösungen kann übrigens sehr gut durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bewerkstelligt werden, durch welche das Gold reducirt wird.

Trennung des Antimons vom Uran, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Besser noch als vermittelst Schwefelammoniums kann man in Auflösungen das Antimon von den Oxyden der genannten Metalle trennen, wenn man durch die saure, mit etwas Weinsteinsäure versetzte und darauf mit Wasser verdünnte Auflösung vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas das Antimon als Schwefelantimon unter den Vorsichtsmafsregeln fällt, die oben angegeben sind. Aus der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit kann man indessen, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, die aufgelösten Oxyde nicht durch die Fällungsmittel niederschlagen, durch welche sie gewöhnlich gefällt werden. Man muss daher die Auflösung mit Ammoniak übersättigen, und durch Hinzusetzung von Schwefelammonium die Oxyde als Schwefelmetalle fällen. Diese löst man auf, und bestimmt in den Auflösungen die Quan-

tität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden beschrieben worden sind.

Am schwersten ist es dann, das Nickeloxyd zu bestimmen, weil sich dies nicht gut durch Schwefelammonium als Schwefelnickel fällen lässt. Man beobachtet in diesem Falle entweder die Vorsichtsmafsregeln, die oben, S. 158, bei der Fällung des Nickeloxyds als Schwefelnickel gegeben worden sind, oder was besser noch, man lässt bei der Trennung des Antimons vom Nickel in der Auflösung den Zusatz von Weinsteinsäure weg. Man thut gut, sie in anderen Fällen auch wegzulassen, wenn die Menge des Antimons nicht sehr bedeutend ist.

Die Trennung des Antimons von den genannten Oxyden vermittelst Fällung durch Schwefelwasserstoffgas aus der sauren Auflösung, ist der durch Auflösung des Schwefelantimons in Schwefelammonium vorzuziehen.

Sind die Verbindungen der antimonichten Säure und der Antimonsäure mit den genannten Oxyden im festen Zustande, so ist es am besten sie vermittelst Schmelzens mit kohlensaurem Natron und Schwefel auf dieselbe Weise zu zersetzen, wie dies oben S. 286 bei den analogen Zinnoxydverbindungen beschrieben ist. Wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so löst sich das Schwefelantimon vollständig auf, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben. Nur wenn Kupfer und Nickel vorhanden war, können Spuren von den Schwefelverbindungen dieser Metalle mit dem Schwefelantimon in die Auflösung des Schwefelnatriums aufgenommen werden.

Viele antimonsauren Metalloxydsalze sind nach dem Glühen von einem solchen Zustande der Dichtigkeit, dass sie schwer durch Säuren zu zersetzen oder aufzulösen sind. Diese können entweder durch Schmelzen mit einem kohlensauren Alkali und Schwefel zersetzt werden, oder man reducirt sie vermittelst Wasserstoffgas, und behandelt die erhaltene Legirung entweder mit Chlorgas, oder mit Königswasser.

Auch mehrere Verbindungen der antimonichten Säure mit Metalloxyden werden gar nicht von Säuren angegriffen, und widerstehen der Auflösung in den stärksten Reagentien. Von dieser Art ist der sogenannte Kupferglimmer, ein Hüttenproduct, der manche Kupferarten, namentlich das Goslarsche Kupfer, verunreinigt. Weil in ihm gerade die antimonichte Säure mit Kupferoxyd und Nickeloxyd verbunden ist, so ist bei seiner Analyse die Methode der Schmelzung mit kohlensaurem Natron und

Schwefel nicht anzurathen, die sonst bei anderen ähnlichen Verbindungen der antimonichten Säure mit Vortheil anzuwenden ist. Man reducirt ihn am besten durch Wasserstoffgas, und zwar nicht in einem Porcellantiegel, sondern in einer sogenannten Kugelröhre. Die entstehende Legirung, welche von violetter Farbe ist, schmilzt nicht bei der Hitze, welche bei der Reduction genügend ist, sondern sintert nur schwach zusammen, und behält die Form der Glimmerblättchen. Man kann sie entweder unmittelbar mit Chlorgas behandeln, oder sie in Königswasser auflösen. Die erstere Methode ist vorzuziehen. Man biegt dann die eine Glasröhre der Kugelröhre in einen rechten Winkel, und setzt den Apparat so zusammen, wie er S. 217 abgebildet ist. Hierbei tritt besonders der Umstand ein, der schon oben S. 309 erwähnt wurde, dass bei der ersten Einwirkung der Hitze die Legirung sich im Chlorgase entzündet, und dann plötzlich eine grofse Menge Chlor absorbirt. Nach Verflüchtigung des Chlorantimons ist die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle leicht. Die Auflösung derselben wird mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, um das Kupfer vom Nickel zu trennen (S. 193).

Hat man die Legirung mit Königswasser behandelt, so muss in der mit Ammoniak übersättigten Auflösung das Antimon durch Schwefelammonium von den anderen Metallen getrennt werden, was gerade bei Anwesenheit von Kupfer und besonders auch von Nickel seine Schwierigkeiten hat. (S. 158.)

Trennung der Antimonoxyde von den Erden und Alkalien. — Will man durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon von Alkalien und Erden trennen, so ist es nothwendig, den Zusatz von Weinsteinsäure zur Auflösung wegzulassen, damit diese Säure nicht die Fällung der Erden durch Alkalien verhindere. In einer vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit, die Weinsteinsäure enthält, kann man daher nur die Baryterde gut bestimmen, weil diese durch Schwefelsäure vollkommen gefällt wird. Aber auch die gefällte schwefelsaure Baryterde enthält noch etwas weinsteinsaure Baryterde (S. 297). Thonerde und Talkerde hingegen können durch Alkalien gar nicht daraus niedergeschlagen werden. Will man die Oxyde des Antimons von Alkalien und Erden trennen, so thut man also besser, entweder so viel Chlorwasserstoffsäure zur Auflösung zu setzen, dass sie klar wird, oder gleich durch die verdünnte saure milchichte Auflösung Schwefelwasserstoffgas strömen zu lassen. Hat man die Auflösung durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure klar ge-

macht, so kann man, wenn der gröfste Theil des Antimons als Schwefelantimon gefällt worden ist, eine gehörige Menge von Wasser hinzufügen, um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefelantimon zu verhindern, und dann die Fällung durch Schwefelwasserstoffgas weiter fortsetzen.

Sind die Verbindungen der Oxyde des Antimons mit alkalischen Erden und namentlich mit Alkalien im festen Zustande zu untersuchen, so thut man am besten, in denselben die Menge des Alkali's und der alkalischen Erde als Chlorverbindung zu bestimmen, und die Menge der Säuren des Antimons durch den Verlust zu finden. Man bewerkstelligt dies durch Glühen mit Chlorammonium, auf dieselbe Weise, wie dies S. 291 bei Zerlegung der zinnsauren Alkalien gezeigt worden ist. Die antimonsauren Alkalien werden dadurch noch leichter zersetzt als die zinnsauren, und es ist oft nur ein zweimaliges Glühen mit Chlorammonium nöthig, um das alkalische Chlormetall ganz rein von jeder Spur von Antimon zu erhalten. Die Resultate sind sehr genau.

Bestimmung der Mengen von antimonichter Säure und von Antimonsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Es kann, wenn beide Säuren des Antimons in einer Auflösung enthalten sind, die Bestimmung auf die Weise geschehen, dass man in einem Theile derselben die Menge des Antimons bestimmt, in einem anderen hingegen die Menge der antimonichten Säure nach Hinzufügung einer Goldchloridauflösung durch Reduction des Goldes findet (S. 301). Diese Methode kann aber nur dann ein genaues Resultat geben, wenn in der Auflösung aufser den Säuren des Antimons nur Chlorwasserstoffsäure, und allenfalls auch Schwefelsäure zugegen sind, nicht aber, wie dies sehr häufig der Fall ist, Salpetersäure oder Weinsteinsäure.

---

# XXXIX. Titan.

Bestimmung des Titanoxyds. — Wenn das Titanoxyd aus seinen Auflösungen durch Ammoniak gefällt worden ist, so verwandelt es sich nach ungefähr 24 oder 36 Stunden unter Wasserstoffgasentwickelung in Titansäure, deren Menge

man bestimmt, und aus ihr die des Oxyds berechnet. — Das Titanoxyd kann auch durch kohlensaure Kalk- und Baryterde schon in der Kälte vollständig gefällt, und dadurch von starken Basen getrennt werden.

Man kann auch in einer Auflösung die Menge des Titanoxyds aus der Menge des Wasserstoffgases bestimmen, die entwickelt wird, wenn man die Auflösung mit einem Alkali behandelt. Man bringt dieselbe zu diesem Zweck in eine graduirte Röhre, die man vorher mit Quecksilber gefüllt hat, und die über Quecksilber steht, und setzt darauf Ammoniak hinzu. Wenn der zuerst entstandene braune Niederschlag des Titanoxydhydrats vollkommen weifs geworden ist, und sich in Titansäure verwandelt hat, so bestimmt man die Menge des entwickelten Wasserstoffgases, nachdem man mit einer Säure das Ammoniak übersättigt, die Feuchtigkeit berechnet und Temperatur und Dichtigkeit der Luft berücksichtigt hat. Ebelmen hat sich dieser Methode bedient (Ann. de Chimie et de Phys. 3te Reihe Bd. XX. S. 385).

Bestimmung der Titansäure. — Aus den sauren Auflösungen, in welchen das Titan als Titansäure enthalten ist, wird dieselbe am besten durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist sehr voluminös und dem gefällten Thonerdehydrat ähnlich. Man muss hierbei ein grofses Uebermaafs von Ammoniak vermeiden, weil dadurch höchst geringe Spuren von Titansäure aufgelöst bleiben könnten. Der voluminöse Niederschlag des Titansäurehydrats schwindet beim Trocknen sehr stark zusammen. Nach dem Trocknen wird er geglüht, wobei eine Lichterscheinung stattfindet, und darauf gewogen. Durchs Glühen bekommt er einen starken Glanz und einen Stich in's Bräunliche. Das Wägen muss in einem gut bedeckten Platintiegel gleich nach dem Erkalten geschehen, weil sonst die Titansäure durch Anziehung von Feuchtigkeit etwas an Gewicht zunimmt.

Soll die Titansäure nach ihrer Fällung durch Ammoniak und nach dem Aussüfsen wiederum in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden, wie dies manchmal geschehen muss, um sie noch von anderen Stoffen zu trennen, so muss bei der Fällung jede Erhitzung vermieden werden, das Auswaschen darf nur mit kaltem Wasser geschehen, und das Trocknen, wenn dies überhaupt nöthig sein sollte, muss nur über Schwefelsäure ausgeführt werden. Versäumt man diese Vorsichtsmafsregeln, so erhält man durch Chlorwasserstoffsäure keine klare, sondern eine opalisirende Auflösung.

Man hat die Titansäure aus ihren sauren Auflösungen oft auf die Art gefällt, dass man die Flüssigkeit längere Zeit kochte, wodurch man die Titansäure in der Säure, in welcher sie aufgelöst war, unlöslich machte, und sie als einen schweren Niederschlag erhielt. Es bleibt indessen, wenn die Titansäure in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst war, selbst wenn das Kochen längere Zeit fortgesetzt wird, immer ein Theil der Titansäure aufgelöst, und kann nicht anders erhalten werden, als wenn das Ganze bis zur Trockniss abgedampft wird. Filtrirt man die durchs Kochen gefällte Titansäure, so geht die Flüssigkeit, so lange sie sauer ist, zwar klar durchs Papier; versucht man aber die Titansäure mit reinem Wasser auszuwaschen, so läuft dieses milchicht durchs Filtrum, selbst wenn man starkes Filtrirpapier angewandt hat. Man kann dies nur dadurch verhindern, dass man zum Auswaschen sich eines Wassers bedient, das durch eine Säure sauer gemacht worden ist, wodurch aber immer etwas mehr Titansäure aufgelöst wird.

Es gelingt aber, die Titansäure vollständig aus ihrer Auflösung durchs Kochen zu fällen, wenn dieselbe in Schwefelsäure aufgelöst wird. Die Auflösung muss sehr verdünnt angewandt werden, und es darf nicht zu viel freie Säure vorhanden sein. Es gehört jedoch ein sehr anhaltendes Kochen dazu, um die Titansäure gänzlich zu fällen; aber sie kann, auf diese Weise gefällt, sehr gut ausgewaschen werden, ohne milchicht durchs Filtrum zu gehen, und ist dann leicht von anderen Substanzen zu trennen. Das Kochen geschieht am besten in einer geräumigen Platinschale; das durch das lange Kochen verdampfende Wasser muss von Zeit zu Zeit erneut werden.

Auch wenn Titansäure mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, und das geschmolzene Salz mit sehr vielem Wasser behandelt worden ist (in welchem Falle die Titansäure, wenn sie nur durchs Schmelzen mit dem Salze erst vollständig aufgelöst worden war), auch nun in der wässerigen Auflösung aufgelöst bleibt, so kann sie durchs Kochen aus dieser Auflösung ganz vollständig gefällt werden. Die gefällte Titansäure enthält kein Kali; sie lässt sich vollständig, auch mit heifsem Wasser auswaschen, ohne dabei milchicht durchs Filtrum zu gehen, und ist nach dem Glühen ganz rein. Es ist zweckmäfsig, beim Glühen eine kleine Menge von kohlensaurem Ammoniak anzuwenden, um jede Spur von Schwefelsäure leicht zu verflüchtigen.

Hat man Titansäure geglüht, so ist sie nach dem Glühen

eben so vollkommen unlöslich in Chlorwasserstoffsäure, wie die in der Natur als Rutil, Brookit und Anatas vorkommende Titansäure. Ist sie dann nicht ganz rein, und will man mit Genauigkeit die Menge der fremden Beimengungen bestimmen, so kann man sie im geschlämmten Zustande in einem gröfseren Platintiegel mit der drei- bis vierfachen Menge an kohlensaurem Kali oder Natron zusammenmengen und damit glühen. Das Glühen muss vorsichtig und allmälig geschehen, weil sonst bei zu schneller und starker Erhitzung die Titansäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali zu plötzlich austreiben würde, wobei durch Spritzen ein Verlust entstehen könnte. Man hat beim Zusammenschmelzen der Titansäure mit den kohlensauren Alkalien dieselben Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, wie beim Zusammenschmelzen der Kieselsäure oder der kieselsauren Verbindungen mit kohlensauren Alkalien. Da diese weiter unten umständlich beschrieben werden sollen, so ist es nicht nöthig, sie hier anzuführen. Das erhaltene titansaure Alkali wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige kohlensaure Alkali auflöst, und saures titansaures Alkali ungelöst zurücklässt, das in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich ist; bei der Auflösung muss man die Anwendung einer starken Wärme vermeiden, weil sonst ein Theil der aufgelösten Titansäure wieder gefällt werden könnte. In dieser Auflösung bestimmt man nun die Titansäure und die übrigen Substanzen, die mit ihr verbunden waren. — Da indessen oft aus unvorherzusehenden Ursachen das saure titansaure Alkali der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure widersteht, so wendet man diese Art der Aufschliefsung nur in einigen besonderen Fällen an.

Man kann auch die geglühte Titansäure, um sie in Säuren auflöslich zu machen, mit concentrirter Schwefelsäure, welche mit eben so viel Wasser verdünnt worden ist, erhitzen, und nach der Auflösung dieselbe mit Wasser verdünnen. Auf dieselbe Weise kann der Rutil, so wie überhaupt alle in Säuren unlöslichen Verbindungen der Titansäure, aufgelöst werden. Wenn indessen die Titansäure nicht sehr fein zertheilt war, wenn namentlich die in der Natur vorkommenden Arten der Titansäure, oder die titansauren Verbindungen nicht fein geschlämmt worden waren, so hat oft die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure ihre Schwierigkeiten. Man bewirkt sie am besten in einer Platinschale, in welcher man die Verbindung mit Schwefelsäure übergiefst, zu welcher man ungefähr die Hälfte an Was-

ser hinzugefügt hat. Man erwärmt so lange vorsichtig, bis ein Theil der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure verdampft ist. Man kann häufig durch Spritzen einen Verlust erleiden, wenn man anfangs nicht sehr langsam und gelinde erhitzt hat. Am besten geschieht dies im Wasserbade. Ist etwas von der Verbindung ungelöst geblieben, so muss, nach der Verdünnung mit Wasser, die Auflösung vom Ungelösten abgegossen, und dieses noch einmal mit Schwefelsäure behandelt werden.

In den meisten Fällen ist es vorzuziehen, die Titansäure oder die titansaure Verbindung im fein geriebenen oder im geschlämmten Zustande durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali aufzuschliefsen. Es geschieht dies in einem Platintiegel auf die Weise, wie es S. 48 bei der Aufschliefsung des Corunds beschrieben worden ist. Man muss lange schmelzen, um sicher zu sein, dass alle Titansäure sich im schmelzenden Salze aufgelöst hat. Die geschmolzene Masse löst sich in kaltem Wasser; es gehört aber zur Auflösung eine bedeutende Menge. Durchs Kochen schlägt sich die aufgelöste Titansäure vollkommen nieder.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Antimons, des Zinnes, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Da die Titansäure aus sauren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so kann man sie hierdurch von allen diesen Metalloxyden trennen, da diese sich aus der sauren Auflösung durch dieses Gas als Schwefelmetalle fällen lassen.

Von den Oxyden, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium auflöslich sind, kann die Titansäure durch dieses Reagens getrennt werden, und man scheidet namentlich bisweilen durch Schwefelammonium Zinnoxyd von der Titansäure, wenn letztere von einem in Säuren nicht gut löslichen Zustande ist. Hat man nämlich Titansäure durchs Kochen aus ihrer Auflösung gefällt, und ist sie mit einer kleinen Menge von Zinnoxyd verbunden, so digerirt man sie mit Schwefelammonium; die filtrirte Auflösung, wenn sie nur wenig Schwefelzinn enthält, braucht man nur abzudampfen, und die abgedampfte Masse beim Zutritt der Luft zu glühen, um das Schwefelzinn in Zinnoxyd zu verwandeln. Wenn indessen in der abgedampften Masse kleine Quantitäten von Chlorammonium enthalten sind, so erhält man durchs Glühen einen Verlust an Zinnoxyd. In diesem Falle muss

das Schwefelzinn aus der Auflösung durch eine verdünnte Säure gefällt werden.

Trennung der Titansäure von den Oxyden des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Von den Oxyden, welche aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, wie die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans, kann die Titansäure durch folgende Methode getrennt werden: Man setzt zu der Auflösung, welche gewöhnlich sauer ist, eine Auflösung von Weinsteinsäure, wodurch nicht nur die Titansäure, sondern auch fast alle Oxyde, die mit dieser in der Flüssigkeit enthalten sein können, unfällbar durch Ammoniak werden. Darauf übersättigt man die Auflösung mit Ammoniak, wodurch kein Niederschlag entsteht, wenn die gehörige Menge von Weinsteinsäure angewandt worden war. Zu dieser ammoniakalischen Auflösung setzt man Schwefelammonium, welches die Titansäure nicht fällt, hingegen die anderen Oxyde als Schwefelmetalle niederschlägt. Man filtrirt diese und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist. Bei diesem Filtriren, namentlich bei dem des Schwefeleisens, muss man alle Vorsichtsmafsregeln beobachten, welche S. 101 angegeben sind. Um aus den Schwefelmetallen zu bestimmen, wie grofs die Menge der Oxyde in der Auflösung gewesen ist, behandelt man sie nach den früher beschriebenen Methoden.

Schwieriger ist es nun, die Menge der Titansäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit zu bestimmen. Ist aufser der Titansäure kein feuerbeständiger Bestandtheil darin enthalten, so braucht man nicht erst das überschüssig zugesetzte Schwefelammonium durch eine Säure zu zerstören, sondern man dampft die Auflösung bis zur Trockniss ab, und glüht die trockene Masse beim Zutritt der Luft so lange in einem tarirten Platintiegel, oder in einer kleinen tarirten Platinschale, bis alle flüchtigen Bestandtheile verjagt worden sind und die Kohle der Weinsteinsäure vollständig verbrannt ist. Es bleibt dann nur die Titansäure zurück, deren Gewicht man bestimmt. Indessen hält es oft etwas schwer, die Kohle in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge gänzlich zu verbrennen; es gelingt aber leicht und vollständig, wenn man den tarirten Platintiegel in die Muffel eines kleinen erhitzten Probirofens stellt, oder wenn man in den Platintiegel

vorsichtig einen Strom von Sauerstoffgas auf die Weise leitet, wie man Wasserstoffgas zur Reduction von Metalloxyden in einen Platin- oder Porcellantiegel strömen lässt (Seite 80). Enthält die angewandte Weinsteinsäure Kalkerde, was bisweilen bei der der Fall ist, welche man aus chemischen Fabriken bekommt, so ist die ganze Menge derselben in der Titansäure enthalten, deren Gewicht dadurch natürlich vermehrt wird. In diesem Falle muss man die erhaltene Titansäure in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammen schmelzen. Die geschmolzene Masse wird mit vielem Wasser behandelt, und aus der Auflösung die Titansäure durchs Kochen gefällt. Die kleine Menge von schwefelsaurer Kalkerde bleibt aufgelöst.

Auf diese Weise trennt man die Titansäure vorzüglich von den Oxyden des Eisens, mit welchen sie Verbindungen bildet, die in der Natur vorkommen. Diese Verbindungen bestehen eigentlich aus Titanoxyd und Eisenoxyd. Da aber bei der Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure das Titanoxyd auf Kosten des Sauerstoffs des Eisenoxyds zu Titansäure oxydirt wird, so ist dieselbe in der Auflösung gewöhnlich mit Eisenoxyd und mit Eisenoxydul gemeinschaftlich enthalten. Will man die relativen Quantitäten derselben bestimmen, so muss die Analyse mit zwei verschiedenen Mengen der Verbindung angestellt werden. Man löst beide gewogenen Mengen in geschlämmtem und getrocknetem Zustande in einem Glase, das mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, in starker Chlorwasserstoffsäure auf; die Auflösung erfolgt hierin bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus unreiner Titansäure besteht. Zu der einen Auflösung setzt man Natriumgoldchloridauflösung, um durch die Menge des gefällten Goldes die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls auf die Weise zu bestimmen, wie es S. 129 gezeigt worden ist. Darauf löst man das gefällte und gewogene Gold in schwachem Königswasser auf, wobei die unreine Titansäure ungelöst zurückbleibt; man glüht sie, bestimmt ihr Gewicht, und zieht es, als unwesentlich zu der Verbindung gehörend, von der gewogenen Menge derselben ab. Zu der anderen Auflösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, um auf die Art, wie es S. 127 gezeigt worden ist, die Menge des Eisenoxyds zu bestimmen. Der erhaltene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum gewogen und dann verbrannt, wobei die geringe Menge der unreinen Titansäure zurückbleibt, deren Gewicht man be-

stimmt, und sowohl von dem des erhaltenen Schwefels, als auch von dem der angewandten Verbindung abzieht. Die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Weinsteinsäure, und übersättigt sie mit Ammoniak; dann fällt man daraus durch Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen, und verwandelt dies auf die Weise, wie es S. 102 gezeigt worden ist, in Eisenoxyd, woraus man die Menge des darin enthaltenen Eisens berechnet. Mit der so gefundenen Menge des Eisens muss die übereinstimmen, welche in dem berechneten Eisenoxydul und Eisenoxyd enthalten ist. In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich dann die Titansäure bestimmen. — Man kann auch die chlorwasserstoffsaure Auflösung der Verbindung mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde in der Kälte behandeln, wodurch Titansäure und Eisenoxyd niedergeschlagen werden, während Eisenoxydul aufgelöst bleibt.

Mosander (Poggendorff's Annalen, Bd. XIX. S. 211.) hat nach einer anderen Methode die Verbindungen der Titansäure oder vielmehr die des Titanoxyds mit den Oxyden des Eisens analysirt. Eine gewogene Menge der fein geschlämmten und getrockneten Verbindung wurde in einer Porcellanröhre in einem Strome von über Chlorcalcium getrocknetem reinen Wasserstoffgase so lange geglüht, als noch Wasser durch Reduction der Oxyde des Eisens gebildet wurde, was leicht in einer der Porcellanröhre angesetzten Glasröhre gesehen werden konnte, in welcher sich die dem Wasserstoffgase folgenden Wasserdämpfe niederschlugen. Das Glühen wurde noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt, als schon kein Wasser mehr bemerkt wurde. Hierzu waren $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden erforderlich. Die Verbindung musste aber in einem Porcellanschiffchen in die Porcellanröhre gebracht werden; denn wollte man dazu Platinblech anwenden, so würde sich eine kleine Menge des reducirten Eisens mit dem Platin verbinden. Der Gewichtsverlust der Verbindung zeigte die Menge des fortgegangenen Sauerstoffs. Dieser rührt von den Oxyden des Eisens her; das Titanoxyd widersteht der Einwirkung des Wasserstoffgases. Der Rückstand, welcher im Wasserstoffgase erkaltet war, war etwas zusammengesintert. Nach dem Wägen wurde er mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch sich das Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auflöste. Die letzten Theile des Eisens mussten indessen durch eine stärkere Chlorwasserstoffsäure bei Digestion in der Wärme ausgezogen werden, weil die Gegenwart des Titanoxyds den Zu-

tritt der Säure zu dem Eisen erschwerte. Das Titanoxyd blieb ungelöst.

Aus der Lösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure wurde dasselbe auf die bekannte Weise bestimmt. Waren in der Verbindung, aufser den Oxyden des Eisens und der Titansäure, noch andere Bestandtheile, so mussten diese von den Eisenoxyden nach bekannten Methoden geschieden werden. — Wurde die Lösung, aus welcher Eisenoxyd gefällt worden war, zur Trockniss abgedunstet und die trockene Masse geglüht, so wurde bisweilen eine geringe Menge eines in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Rückstandes erhalten, welcher aus Titansäure, gemengt mit etwas Kieselsäure, bestand.

Das in der Chlorwasserstoffsäure ungelöste Titanoxyd war nie vollkommen rein; es hatte ein mehr oder weniger bleigraues Ansehen, und war wohl schon zum Theil in Titansäure verwandelt. Nach dem Trocknen an offener Luft geglüht, wurde es mehr oder weniger rostgelb. Es wurde darauf durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden war, gelöst. Die Schwefelsäure hinterliefs bisweilen eine geringe Menge von Kieselsäure ungelöst.

Die saure Auflösung wurde zur Verjagung des gröfseren Theils der überschüssigen Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, und die Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch geringe Mengen von Schwefelzinn gefällt wurden. Zu der Auflösung wurde darauf Weinsteinsäure hinzugefügt, dann wurde sie mit Ammoniak übersättigt, und durch Schwefelammonium geringe Spuren von Schwefeleisen, und bisweilen von Schwefelmangan gefällt.

Nach Berthier kann man die Titansäure von den Oxyden des Eisens, so wie auch von denen des Mangans, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und des Urans, auf die Weise trennen, wie nach ihm die Zirconerde von den Oxyden des Eisens geschieden wird (S. 113). Aber man erhält bei dieser Scheidung, auch wenn man alle Vorsichtsmafsregeln beobachtet, stets weit weniger Titansäure, als man erhalten sollte. Wenn man indessen die Flüssigkeit, welche von der ungelöst gebliebenen Titansäure abfiltrirt worden und welche unterschweflich saures Eisenoxydul enthält, lange stehen lässt, so setzt sich aus ihr mit dem Schwefel die ganze Menge der Titansäure ab, die sich aufgelöst hatte. Glüht man diesen filtrirten Absatz nach dem Auswaschen, so erhält man ziemlich genau die noch fehlende Titansäure, die nur durch eine

höchst geringe Spur von Eisenoxyd schwach bräunlich gefärbt ist. Die von dem Absatz abfiltrirte Flüssigkeit giebt nach der Oxydation vermittelst Chlorwasserstoffsäure und chlorsauren Kali's durch Fällung mit Ammoniak die richtige Menge des Eisenoxyds.

Sind Eisenoxyd und Titansäure gemeinschaftlich durch Ammoniak oder durch kohlensaure Baryterde gefällt worden, und ist also die Titansäure in einem in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslichen Zustande, so kann man beide sehr gut auf die Weise trennen, dass man sie in dieser Säure auflöst und in dieser Auflösung das Eisenoxyd in Eisenoxydul verwandelt, worauf man die Titansäure durch kohlensaure Baryterde fällt. Die Umwandlung geschieht durch Schwefelwasserstoff. Es ist aber nöthig, allen überschüssigen Schwefelwasserstoff zu vertreiben, weil sonst dadurch Eisenoxydul als Schwefeleisen durch die kohlensaure Baryterde gefällt werden würde. Dies Vertreiben geschieht durchs Kochen. Wenn auch dadurch Titansäure gefällt werden sollte, so bleibt doch das Eisenoxydul aufgelöst, und nach dem Erkalten beim Auschluss der Luft kann die Fällung durch die kohlensaure Baryterde geschehen.

Es glückt nicht, aus einer schwefelsauren Auflösung die Titansäure vom Eisenoxyd durchs Kochen zu trennen. Die Titansäure wird zwar vollständig dadurch niedergeschlagen, aber gemeinschaftlich mit Eisenoxyd, und war die Menge von letzterem nicht sehr bedeutend, so wird es gänzlich mit der Titansäure gefällt.

Trennung der Titansäure von der Zirconerde. — Die gröfsten Schwierigkeiten vereinigen sich bei der Trennung der Titansäure von den Substanzen, die nicht durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden können, hingegen durch Ammoniak sich vollständig, wie die Titansäure, fällen lassen. Mit manchen von diesen Substanzen, namentlich mit der Zirconerde, kommt die Titansäure oft in der Natur verbunden vor, doch ist bis jetzt keine Methode bekannt, beide quantitativ von einander zu scheiden, da sie so viele gemeinschaftliche Eigenschaften besitzen.

Trennung der Titansäure von den Ceroxyden. — Von den Ceroxyden, mit welchen zusammen sich die Titansäure in manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen findet, zu trennen, hat einige Schwierigkeit. Man bewirkt diese Scheidung am besten dadurch, dass man in die chlorwasserstoff-

saure Auflösung, welche aber nicht zu viel freie Säure haben muss, schwefelsaures Kali legt, wodurch die Ceroxyde sich abscheiden (S. 70). Das sich abscheidende Cerdoppelsalz enthält keine Titansäure, wenn die Auflösung nicht erhitzt worden war.

Trennung der Titansäure von der Yttererde. — Sie kann durch kohlensaure Baryterde geschehen, oder auch auf die Weise, dass man aus der schwefelsauren Auflösung die Titansäure durchs Kochen fällt, während die Yttererde aufgelöst bleibt.

Trennung der Titansäure von der Beryllerde und Thonerde. — Sie geschieht durch Fällung der Titansäure aus der schwefelsauren Auflösung durchs Kochen. Durch Kalihydratlösung kann dieselbe nicht bewirkt werden, weil die Titansäure darin nicht ganz unauflöslich ist.

Trennung der Titansäure von der Talkerde. — Von der Talkerde kann man die Titansäure aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch kohlensaure Baryterde und aus der schwefelsauren Auflösung durchs Kochen trennen.

Trennung der Titansäure von der Kalkerde. — Von der Kalkerde, mit welcher die Titansäure zusammen in dem Mineral, das man Sphen oder Titanit nennt, vorkommt, trennt man die Titansäure durch Ammoniak. Die gefällte Titansäure muss beim Filtriren so viel wie möglich gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt werden, damit sie nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Da aber die durch Ammoniak gefällte Titansäure ein so grofses Volumen ausmacht, so ist es oft schwer, die Verunreinigung derselben durch kohlensaure Kalkerde vollständig zu vermeiden, besonders wenn in der Auflösung die Menge der Kalkerde sehr bedeutend war. Es ist daher oft besser, aus der schwefelsauren Auflösung die Titansäure durchs Kochen zu fällen. Man muss den Niederschlag aber gut auswaschen, um ihn von aller schwer löslichen schwefelsauren Kalkerde zu befreien.

Trennung der Titansäure von der Strontianerde und der Baryterde. — Von diesen Erden, namentlich von der Baryterde, trennt man die Titansäure aus der chlorwasserstoffsauren Auflösung durch Schwefelsäure, wodurch diese Basen gefällt werden. Aber auch durch Ammoniak kann man die Trennung bewirken, nur muss beim Filtriren der gefällten Titansäure der Zutritt der atmosphärischen Luft verhindert werden.

Trennung der Titansäure von den Alkalien. — Von den feuerbeständigen Alkalien scheidet man die Titansäure durch Ammoniak, wenn die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder auch in Schwefelsäure löslich ist. Die Flüssigkeit, welche von der Titansäure abfiltrirt worden ist, enthält die Alkalien als Chlormetalle oder als schwefelsaure Salze, welche durch Abdampfen erhalten werden können.

Ist die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure unlöslish (wie dies bei den sauren titansauren Alkalien der Fall ist, die durch Schmelzen der Titansäure oder titansaurer Verbindungen mit kohlensauren Alkalien und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser entstehen, und dann geglüht worden sind), so müssen dieselben durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden. Es geschieht dies in einer Platinschale; man erhitzt so lange, bis ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure fortgeraucht ist. Die Masse ist nach dem Erkalten auflöslich in Wasser. Sollte etwas dadurch ungelöst bleiben, was gewöhnlich nur der Fall ist, wenn die geglühte Verbindung nicht ein sehr feines Pulver war, so wird dies nach Abgiefsung der Auflösung von Neuem mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. — Man fällt aus der Auflösung die Titansäure dann entweder durch Ammoniak oder durchs Kochen. In der getrennten Flüssigkeit sind die Alkalien als schwefelsaure Salze enthalten, die auf die bekannte Weise beim Glühen mit etwas koblensaurem Ammoniak behandelt werden müssen (S. 7).

Es giebt indessen noch eine andere Methode, die titansauren Alkalien zu untersuchen, und zwar die geglühten und in verdünnten Säuren ganz unauflöslichen. Man mengt die Verbindung in möglichst fein zertheiltem Zustande mit dem Fünffachen von reinem Chlorammonium in einem Platintiegel, und glüht das Gemenge bis zur Verflüchtigung der ammoniakalischen Salze. Die titansaure Verbindung erfährt eine Gewichtsvermehrung, indem das Alkali sich in alkalisches Chlormetall verwandelt hat, während die Titansäure unverändert bleibt. Man wiederholt das Glühen mit Chlorammonium, bis das Gewicht des Rückstandes sich nicht mehr verändert. Aus der Gewichtszunahme kann man den Gehalt der Verbindung an Titansäure und an Alkali berechnen. Denn diese Zunahme rührt davon her, dass das Alkali Chlor aufgenommen und seinen Sauerstoffgehalt verloren hatte. Wie sich also die Differenz der Atomgewichte von Chlor

und Sauerstoff zum Atomgewicht des Chlors verhält, so verhält sich die gefundene Gewichtszunahme zu der Menge des Chlors, mit welcher sich das alkalische Metall in der Verbindung verbunden hat. Durch diesen Chlorgehalt findet man die Menge des alkalischen Metalls; die Menge der Titansäure ergiebt sich aus der Differenz des alkalischen Chlormetalls und der mit Chlorammonium geglühten Verbindung.

Beim Glühen der Titansäure mit Chlorammonium scheint sich eine Spur von Titanchlorid zu verflüchtigen, und es ist auch möglich, dass durch zu starkes Glühen etwas alkalisches Chlormetall sich verflüchtigt; in jedem Falle ist der Verlust aber sehr unbedeutend.

Man kann die Bestimmung des Alkali's und der Titansäure auf die Weise controliren, dass man den mit Chlorammonium geglühten Rückstand mit Wasser behandelt. Es bleibt dadurch die Titansäure ungelöst, die ihrem Gewichte nach bestimmt wird; das alkalische Chlormetall aber wird durch Abdampfen aus seiner Auflösung erhalten.

---

# XL. Tantal.

Bestimmung der Tantalsäure. — Die Verbindungen der Tantalsäure, welche in der Natur vorkommen, widerstehen der Einwirkung der Säuren; sie lassen sich indessen durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalihydrat zerlegen.

Schmelzt man feingeschlämmten Tantalit, welcher aufser Tantalsäure noch Eisen- und Manganoxydul, so wie kleine Mengen von Wolframsäure und Zinnoxyd enthält, mit kohlensaurem Kali in einem Platintiegel zusammen, so löst Wasser aus der geschmolzenen Masse tantalsaures Kali und grünes mangansaures Kali auf, und es bleibt vorzüglich Eisenoxyd und viel saures tantalsaures Kali ungelöst zurück. Die grüne Auflösung, die sich nicht gut vom Ungelösten durch Filtriren trennen lässt, weil sie beim Auswaschen milchicht durchs Filtrum geht (was man nur verhindern kann, wenn man zum Waschwasser eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Kali setzt), wird durchs Kochen bräunlich. Wird sie längere Zeit mit einem Uebermaafs von verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird die Tantalsäure

in einem sehr reinen Zustande abgeschieden. Wenn aber das in Wasser Ungelöste ebenfalls durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, so ist die ausgeschiedene Tantalsäure nicht rein von Kali. Man muss sie nach dem Aussüfsen in einer kleinen Platinschale mit saurem schwefelsauren Ammoniak schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser übergiefsen und damit kochen, um die Tantalsäure nach dem Filtriren, Auswaschen und Glühen rein zu erhalten. — Aus den von der Tantalsäure getrennten Flüssigkeiten erhält man die Oxyde des Mangans und des Eisens nach bekannten Methoden.

Wird der Tantalit mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so ist die Zersetzung eine ähnliche, nur erhält man gewöhnlich nicht viel oder gar kein grünes mangansaures Natron, und wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, so färbt sich dasselbe daher nicht grün. Das Wasser enthält übrigens fast nur das überschüssige kohlensaure Natron, und beinahe gar kein tantalsaures Natron, weil dasselbe in einer Auflösung von kohlensaurem Natron sehr schwer löslich ist. Erst wenn dies vom Wasser fortgenommen ist, löst sich tantalsaures Natron auf, aber nicht die ganze Menge desselben, sondern es bleibt viel als saures tantalsaures Natron ungelöst. Aus der Auflösung, welche immer bräunlich aussieht, kann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Tantalsäure vollständig, und in einem sehr reinen Zustande gefällt werden. Das Ungelöste lässt sich nicht völlig auswaschen, sondern läuft beim Aussüfsen milchicht durchs Filtrum, was man aber verhindern kann, wenn man zum Waschwasser eine sehr geringe Menge von kohlensaurem Natron setzt; es kann durch Schwefelsäure auf dieselbe Weise zersetzt werden, wie die vom Wasser ungelöste Masse, die beim Schmelzen des Tantalits mit kohlensaurem Kali sich gebildet hatte.

Wird der Tantalit mit Kalihydrat in einem Silbertiegel geschmolzen, so löst sich die Tantalsäure ziemlich vollständig als tantalsaures Kali auf; wenn man dann die Auflösung und das Unaufgelöste mit verdünnter Schwefelsäure kochend behandelt, so erhält man zwar eine reine Tantalsäure, während die Oxyde des Eisens und des Mangans aufgelöst werden, aber auch diese Methode der Zersetzung des Tantalits ist schon wegen der Anwendung des Silbertiegels nicht besonders zu empfehlen.

Die beste Methode, die Verbindungen der Tantalsäure zu zersetzen, ist die vermittelst zweifach-schwefelsauren Kali's, welche Berzelius zuerst empfohlen hat. Der Tantalit muss

hierzu fein präparirt und geschlämmt werden; er wird dann mit der sechsfachen Menge von dem erwähnten Salze in einem geräumigen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschmolzen. Es ist am besten, neutrales schwefelsaures Kali mit der hinreichenden Menge von concentrirter Schwefelsäure zu übergiefsen, und dies so lange zu schmelzen, bis es ruhig fliefst, und dann erst auf die erkaltete Masse das getrocknete Tantalitpulver zu legen, worauf man von Neuem schmelzt. Man vermeidet auf diese Weise leichter ein starkes Schäumen und ein Uebersteigen der Masse. Der Tantalit löst sich vollständig im schmelzenden Salze auf. Sobald Alles wie eine klare Auflösung fliefst, und am Boden des Tiegels kein unaufgelöstes Pulver mehr zu bemerken ist, lässt man den Tiegel erkalten. Die geschmolzene Masse wird zu wiederholten Malen mit Wasser in einer Platinschale ausgekocht, und die ungelöst gebliebene Tantalsäure filtrirt und ausgewaschen.

Die erhaltene Tantalsäure ist aber lange nicht so rein, wie die, welche aus den Auflösungen der tantalsauren Alkalien durch Schwefelsäure gefällt wird. Sie enthält beträchtliche Mengen von Eisenoxyd, welche nicht durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure von ihr getrennt werden können, auch Zinnoxyd, wenn dies vorhanden war, so wie gewöhnlich sehr kleine Mengen von Wolframsäure. Die ausgewaschene Tantalsäure muss daher auch erst vor ihrer quantitativen Bestimmung gereinigt werden. Man digerirt sie deshalb mit Schwefelammonium, wodurch das Zinnoxyd, so wie kleine Mengen von Wolframsäure sich auflösen; zugleich aber färbt sich die Tantalsäure, die sich durch Schwefelammonium gar nicht verändert, tief schwarz, indem das darin enthaltene Eisenoxyd sich in Schwefeleisen verwandelt. Man wäscht darauf die Tantalsäure mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist. Da die Menge des Zinnoxyds gewöhnlich im Tantalit äufserst gering ist, so kann die Behandlung der Tantalsäure mit Schwefelammonium auf dem Filtrum geschehen, auf welchem die unreine Tantalsäure ausgewaschen worden ist. Man stellt den Trichter auf eine Flasche mit enger Mündung, die mit einem durchbohrten Korke versehen ist, durch welchen der Hals des Trichters gebracht worden, so dass die Flasche möglichst luftdicht durch den Kork und den Trichter verschlossen wird. Man übergiefst die Tantalsäure mit Schwefelammonium, welches nun nicht abfliefsen kann, und sehr lange mit der Tantalsäure in Berührung

bleibt. Wenn grofse Mengen von Tantalsäure auf dem Filtrum liegen, so werden oft die unteren Mengen derselben nicht von dem Schwefelammonium durchdrungen, was man aber sehr gut bemerken kann, da diese Theile weifs bleiben. Man kann in diesem Falle die nasse Tantalsäure vorsichtig mit einem kleinen Platinspaten umrühren und mit dem Schwefelammonium mengen, wobei man aber das Filtrum leicht zerreifsen kann, wenn man nicht sehr sorgfältig verfährt.

Die Auflösung in Schwefelammonium, welche das Schwefelzinn enthält, braucht, wenn die Menge des letzteren, wie in den häufigsten Fällen, sehr unbedeutend ist, nur abgedampft, und die abgedampfte Masse in einem kleinen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft geglüht zu werden, um das Zinn als Zinnoxyd zu erhalten. Sind aber die Mengen des Zinnoxyds im Tantalit bedeutender, so muss aus der Auflösung in Schwefelammonium das Schwefelzinn durch eine verdünnte Säure gefällt werden. Es kann dies durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure geschehen, besser ist es aber, verdünnte Schwefelsäure anzuwenden, da, wenn erstere nicht vollständig durchs Auswaschen entfernt worden ist, beim Glühen des Schwefelzinns ein Verlust an Zinn entstehen kann. Das gefällte Schwefelzinn wird beim Zutritt der Luft geglüht. — War neben dem Zinnoxyd noch Wolframsäure im Tantalite, so wird dieselbe vom Zinn auf eine Weise getrennt, die erst später erörtert werden wird.

Die mit Schwefeleisen gemengte Tantalsäure wird auf dem Filtrum mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen, wodurch sie wiederum weifs wird, indem sich das Schwefeleisen auflöst. Man darf hierzu nicht concentrirte Chlorwasserstoffsäure anwenden, weil durch diese eine geringe Menge von Tantalsäure aufgelöst werden könnte. Das Auswaschen der Eisenauflösung geht schnell von Statten. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist gewöhnlich schwach opalisirend, wenn der in derselben aufgelöste Schwefelwasserstoff angefangen hat, sich durch den Einfluss der atmosphärischen Luft zu oxydiren.

Die Tantalsäure wird nach dem Trocknen geglüht, und ihrer Menge nach bestimmt. Sie enthält kein schwefelsaures Kali, wenn sie vor der Behandlung mit Schwefelammonium so lange ausgewaschen worden ist, bis mehrere Tropfen des Waschwassers auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Wohl aber enthält sie noch Schwefelsäure, welche aber beim Glühen verjagt wird, und die Tantalsäure rein zurücklässt.

Um die Verflüchtigung der Schwefelsäure zu befördern, ist es zweckmäfsig, auf die Tantalsäure im Platintiegel ein kleines Stückchen von kohlensaurem Ammoniak zu legen, und dann zu glühen. Man glüht immer mit einem kleinen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und wägt so oft, bis das Gewicht der Tantalsäure bei zwei hinter einander erfolgten Wägungen dasselbe geblieben ist.

Wenn man den mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Tantalit zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht hat, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit die Oxyde des Eisens und des Mangans, so wie oft kleine Spuren vou Kalkerde. Man kann zu dieser Flüssigkeit die Auflösung des Schwefeleisens hinzufügen, welche man durch Behandlung der mit Schwefeleisen gemengten Tantalsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erhalten hat. Dadurch wird der ganze Eisengehalt des Tantalits in einer Flüssigkeit concentrirt. In derselben sind gewöhnlich noch sehr kleine Spuren von Kupfer, Blei und anderen Metallen enthalten, welche man als Schwefelmetalle herausfällen kann, wenn man Schwefelwasserstoffwasser hinzusetzt. Der Niederschlag ist gewöhnlich von hellbrauner Farbe. Seine Menge ist bisweilen aufserordentlich gering. Man braucht ihn deshalb nach dem Auswaschen und Trocknen nur in einem Porcellantiegel beim Zutritt der Luft zu glühen. Die erhaltenen Mengen von Kupfer- und Bleioxyd sind oft fast unwägbar.

In der abfiltrirten Flüssigkeit muss nun das darin befindliche Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt, und dann vom Manganoxydul getrennt werden. Es ist am besten, dies vermittelst bernsteinsauren Ammoniaks zu bewirken, um in dem erhaltenen Manganoxyd-Oxydul die vielleicht darin enthaltene kleine Menge von Kalkerde bestimmen zu können. Es würde dies mit einer gewissen Unsicherheit geschehen können, wenn die Trennung des Eisenoxyds vom Manganoxydul vermittelst kohlensaurer Baryterde bewirkt worden wäre. Hat man also das Manganoxydul durch kohlensaures Natron gefällt, so enthält es alle Kalkerde; das geglühte Oxyd-Oxydul wird nach dem Wägen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und in der Auflösung die kleine Menge von Kalkerde bestimmt, am besten nach der Methode, die S. 97 beschrieben worden ist.

Wenn die Tantalsäure abgeschieden und ihrer Menge nach bestimmt worden ist, ist es nothwendig, dass, nachdem man durch qualitative Versuche sich überzeugt hat, man habe wirk-

lich Tantalsäure, und nicht eine ihr sehr ähnliche Säure gefunden, man sich auch von der Reinheit der Säure überzeuge. Dies geschieht am besten dadurch, dass man die Tantalsäure in Tantalchlorid auf die Weise verwandelt, wie es im ersten Theile dieses Werkes S. 297 beschrieben worden ist. Das erhaltene Chlorid wird gewöhnlich äufserst geringe Spuren von rothem Wolframchlorid zeigen, weil fast jede Tantalsäure, auch wenn sie mit Schwefelammonium behandelt worden ist, sehr geringe Spuren von Wolframsäure enthält. Man wird bisweilen auch neben dem Tantalchlorid sehr kleine Mengen von Zinnchlorid und Titanchlorid erhalten, welche sich durch den flüssigen Aggregatzustand und durch die Eigenschaft auszeichnen, stark bei Berührung mit der Luft zu rauchen. Ein sehr kleiner Gehalt von Zinnoxyd kann auch durch das Löthrohr entdeckt werden.

Trennung der Tantalsäure von Metalloxyden und Erden. — Da die Tantalsäure, wenn sie mit kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen wird, nur zum Theil neutrales tantalsaures Alkali, welches im Wasser auflöslich ist, zum Theil aber auch saures, im Wasser unlösliches tantalsaures Alkali bildet, so können Basen, welche sonst in kohlensauren Alkalien unlöslich sind, nicht auf diese Weise von der Tantalsäure getrennt werden. Es ist schon oben angeführt worden, dass durchs Schmelzen mit Kalihydrat neutrales, im Wasser auflösliches tantalsaures Kali entsteht, und aus der Auflösung kann man durch Kochen mit Schwefelsäure die Tantalsäure rein fällen, wenn dieselbe auch viel mangansaures Kali enthält. Diese Methode wäre sehr zweckmäfsig, wenn nicht zu diesem Schmelzen ein Silbertiegel erforderlich wäre, dessen Anwendung immer mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Um die Tantalsäure von allen Basen abzuscheiden, ist, wenn die Verbindung nicht durch Schwefelsäure zersetzbar ist, die beste Methode die, die Verbindungen auf die oben beschriebene Weise mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu schmelzen. Wenn man auch durch die Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser die Tantalsäure nicht rein, sondern namentlich mit Eisenoxyd verunreinigt erhält, so ist doch keine Tantalsäure in der wässerigen Auflösung enthalten, sondern die ganze Menge derselben ist ungelöst geblieben.

Die Basen, mit welchen die Tantalsäure in der Natur in den sogenannten Yttrotantaliten vorkommt, sind Kalkerde, Yttererde, Uranoxyd, Magnesia, Eisenoxydul und oft auch Manganoxydul. Die mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzene Masse wird mit

vielem Wasser ausgekocht, so dass auch die ganze Menge der schwefelsauren Kalkerde aufgelöst wird. Die ungelöst zurückbleibende Tantalsäure enthält Eisenoxyd, auch wohl Zinnoxyd und Wolframsäure, und muss auf die Weise gereinigt werden, wie es oben S. 328 angegeben ist. Aus der von der unreinen Tantalsäure abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch Schwefelwasserstoffwasser etwas unreines Schwefelkupfer herausfällen, dessen Menge aber im hohen Grade unbedeutend zu sein pflegt; man oxydirt darauf das Eisenoxydul zu Oxyd, am besten durch etwas chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure, versetzt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Ammoniak, und filtrirt den Niederschlag, möglichst beim Ausschluss der Luft. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Kalkerde, ferner Magnesia und Manganoxydul, welche nach bekannten Methoden zu trennen sind.

Der durch Ammoniak entstandene Niederschlag enthält Yttererde, Uranoxyd, Eisenoxyd, nebst einer geringen Menge von Manganoxydul; er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Auflösung durch einen Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde in der Kälte gefällt. Der Niederschlag besteht aus Eisenoxyd und Uranoxyd; er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und nach Entfernung der Baryterde vermittelst Schwefelsäure, trennt man das Eisenoxyd vom Uranoxyd durch kohlensaures Ammoniak mit den Vorsichtsmafsregeln, die S. 185 angegeben sind. — Aus der Flüssigkeit, welche vom Eisen- und Uranoxyd getrennt worden ist, wird die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure gefällt, und sodann durch Kochen mit einer Auflösung von Kalihydrat die Yttererde niedergeschlagen Sie wird noch einmal in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und in der Auflösung eine kleine Menge von Manganoxydul von der Yttererde, am besten nach der S. 92 beschriebenen Methode vermittelst Chlorgas getrennt.

Wenn die Verbindung der Tantalsäure mit Basen durch Schwefelsäure zersetzbar sein sollte, so würde die Zerlegung einfacher durch diese Säure als durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu bewerkstelligen sein. Man würde dann aus der feingepulverten Verbindung die Tantalsäure gleich in einem reinen Zustande ausscheiden, während alle Basen in der Schwefelsäure aufgelöst bleiben, das Zinnoxyd vielleicht ausgenommen. Man übergiefst deshalb in einer nicht zu kleinen Platinschale die Verbindung mit Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, erhitzt zuerst bei gelinder Hitze, am besten

im Wasserbade, und darauf bei stärkerer so lange, bis ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt hat. Nach dem Erkalten verdünnt man die zersetzte Masse mit vielem Wasser, erhitzt das Ganze bis zum Kochen, filtrirt die ausgeschiedene Tantalsäure, und bestimmt in der abfiltrirten Flüssigkeit die darin aufgelösten Basen. Zu der getrockneten Tantalsäure muss man, wenn sie geglüht werden soll, ein kleines Stückchen kohlensauren Ammoniaks setzen, um die Schwefelsäure leicht daraus zu verjagen.

Trennung der Tantalsäure von der Titansäure. — Beide Säuren kommen in der Natur in Verbindungen gemeinschaftlich vor; ihre quantitative Trennung ist aber mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Schmelzt man beide mit zweifach-schwefelsaurem Kali, so werden beide in dem schmelzenden Salze aufgelöst. Behandelt man die geschmolzene Masse mit vielem kalten Wasser, so wird vorzugsweise die Titansäure aufgelöst. besonders wenn auch etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser gesetzt wird; die schwefelsaure Tantalsäure bleibt ungelöst, und muss mit kaltem Wasser aufgelöst werden. Aus der Auflösung fällt man die Titansäure durchs Kochen. Aber diese Trennung ist nur annähernd, nicht vollkommen. Wenn man die Tantalsäure nach dem Glühen und Wägen mit Kohle und Chlorgas behandelt, so bekommt man neben dem Tantalchlorid etwas flüssiges Titanchlorid, das an der Luft raucht.

Ist die Verbindung durch concentrirte Schwefelsäure zersetzbar, so erhitzt man sie im pulverförmigen Zustande mit derselben in einer Platinschale, bis Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt. Zu der erkalteten Masse setzt man eine bedeutende Menge von kaltem Wasser, und lässt das Ganze längere Zeit stehen, während welcher sich schwefelsaure Tantalsäure absetzt, und die Titansäure aufgelöst bleibt. Aber auch nach dieser Methode erhält man keine vollkommene Trennung.

Trennung der Tantalsäure von der Zirconerde. — Beide kommen gemeinschaftlich in einigen Verbindungen in der Natur vor, und können durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure getrennt werden. Die erkaltete Masse wird mit vielem Wasser übergossen, worauf man das Ganze längere Zeit stehen lässt; dadurch sondert sich die schwefelsaure Tantalsäure ab, und die schwefelsaure Zirconerde wird aufgelöst. Es scheint indessen, als wenn diese Trennung nicht eine vollkommene ist.

Trennung der Tantalsäure von den Alkalien. — Wenn das alkalische Salz der Tantalsäure in Wasser auflöslich ist, so bewirkt man die Zersetzung vollständig durch Schwefelsäure. Man setzt diese Säure zu der Auflösung des Salzes, und bringt das Ganze in einer Platinschale zum Kochen. Die Tantalsäure wird vollständig als schwefelsaure Tantalsäure ausgeschieden, die nach dem Trocknen, mit etwas kohlensaurem Ammoniak geglüht, und als Tantalsäure ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Menge des Alkali's als schwefelsaures Salz.

Eine andere Methode der Zerlegung ist folgende. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es entsteht dadurch ein starker gelblichweifser Niederschlag von tantalsaurem Quecksilberoxydul, der nach dem Auswaschen und Trocknen stark geglüht wird. Das Zurückbleibende ist reine Tantalsäure, die ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, die trockene Masse erst etwas erhitzt, dann mit Schwefelsäure übergossen, vorsichtig abgedampft, und die trockene Masse stark geglüht. Es bleibt ein etwas saures schwefelsaures Alkali zurück, das durch Glühen mit etwas kohlensaurem Ammoniak zu einem neutralen schwefelsauren Salze wird.

Diese Methode würde ein sehr genaues Resultat geben, wenn die Auflösung eines neutralen tantalsauren Alkali's vollkommen klar erhalten werden könnte. Aber sie hat eine grofse Neigung beim Zutritt der Luft sich zu trüben, und unlösliches saures tantalsaures Alkali abzuscheiden. Setzt man aber zu der trüben Auflösung salpetersaures Quecksilberoxydul, so enthält das gefällte tantalsaure Quecksilberoxydul etwas Alkali, welches auch in der beim Glühen zurückbleibenden Tantalsäure verbleibt. — Für solche Fälle ist daher die erstere Methode vorzuziehen, obgleich das saure tantalsaure Alkali nicht durch verdünnte Schwefelsäure und nur mit Mühe vollständig durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt werden kann.

Ist ein neutrales, oder auch saures tantalsaures Alkali geglüht worden, was bei der Analyse derselben zur Bestimmung des Wassergehalts des Salzes oft geschehen muss, so ist es dadurch so verdichtet worden, dass es auch der Einwirkung der kochenden concentrirten Schwefelsäure widersteht, und nur sehr unbedeutend durch dieselbe zersetzt wird. Man kann dann die Verbindung auf die Weise zerlegen, dass man sie

mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali oder besser von Kalihydrat schmelzt, wodurch durch den Ueberschuss des Alkali's Verbindungen gebildet werden, aus denen die Tantalsäure rein von Alkali durch Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Man kann auch durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali die Zerlegung bewirken; aber nach diesen beiden Methoden kann man nur die Menge der Tantalsäure, nicht aber die des Alkali's bestimmen.

Die Zerlegung muss daher in diesen Fällen durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak bewirkt werden. Man übergiefst zu diesem Zwecke in einer etwas geräumigen Platinschale das geglühte Salz mit concentrirter Schwefelsäure, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, und setzt vorsichtig Ammoniak hinzu, so aber, dass die Schwefelsäure noch stark vorwaltet. Man dampft ab, und schmelzt bei erhöhterer Temperatur das Salz mit dem geglühten tantalsauren Alkali. Das Abdampfen geschieht vorsichtig bei wenig erhöhter Temperatur, am besten im Wasserbade, weil beim unvorsichtigen Erhitzen oft durch Spritzen ein Verlust entstehen kann. Durch Erfahrung lernt man beim Schmelzen beurtheilen, ob eine vollständige Zersetzung des tantalsauren Salzes eingetreten ist; es hat dann nämlich seine dichte Beschaffenheit verloren, und bleibt im schmelzenden ammoniakalischen Salze leicht suspendirt. Man setzt nach dem Erkalten Wasser hinzu, bringt dasselbe zum Kochen, filtrirt die ungelöste Tantalsäure, glüht sie nach dem Trocknen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, und bestimmt sie ihrem Gewichte nach. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird das Alkali dadurch erhalten, dass man sie in der Platinschale abdampft, die trockene Masse bis zur Verjagung des schwefelsauren Ammoniaks glüht, und den Rückstand in wenigem Wasser auflöst, um in einem kleinen Platintiegel das schwefelsaure Alkali in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glühen und wägen zu können.

Es ist indessen durchaus nothwendig, die erhaltene Tantalsäure von Neuem auf dieselbe Weise mit saurem schwefelsauren Ammoniak zu behandeln, weil sehr häufig durch einmaliges Schmelzen noch keine vollkommene Zersetzung erfolgt. Man kann davon auf keine andere Weise überzeugt werden, als wenn man bei der wiederholten Behandlung keine neue Mengen von schwefelsaurem Alkali mehr erhält. Es gehört oft ein dreimaliges Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak dazu, um eine ganz vollständige Zersetzung hervorzubringen.

---

# XLI. Pelop.

Bestimmung der Pelopsäure. — Die Verbindungen der Pelopsäure, welche in der Natur vorkommen, können auf dieselbe Weise zerlegt werden, wie die der Tantalsäure. Geschieht die Zersetzung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, so bildet sich, ähnlich wie bei der Behandlung der Tantalsäure, neutrales und saures pelopsaures Alkali, von denen ersteres auflöslich, letzteres aber unauflöslich im Wasser ist. Die Menge des letzteren ist gewöhnlich, wenn das Schmelzen lange fortgesetzt worden, nicht so bedeutend wie nach der Schmelzung der tantalsauren Verbindungen mit kohlensaurem Alkali.

Die beste Methode der Zersetzung der pelopsauren Verbindungen ist die durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali. Sie geschieht ganz eben so, wie die Zersetzung der tantalsauren Verbindungen durch dieses Salz, welche oben S. 327 ausführlich beschrieben ist. Die erhaltene Pelopsäure ist ebenfalls nicht rein, namentlich wenn Eisenoxyd und Zinnoxyd in der Verbindung gewesen waren, und sie muss daher auf dieselbe Weise wie die Tantalsäure gereinigt werden.

Die abgeschiedene und gereinigte Pelopsäure enthält Schwefelsäure und muss in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht werden, wenn sie der Menge nach bestimmt werden soll.

Ist die pelopsaure Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure zersetzbar, so muss man besonders letztere Säure zur Zersetzung wählen. Man erhitzt die Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale, bis die Säure sich zu verflüchtigen anfängt; man verdünnt die zersetzte Masse mit Wasser, und erhitzt bis zum Sieden. Die ausgeschiedene Pelopsäure ist rein oder kann höchstens noch Zinnoxyd enthalten. In jedem Falle ist es aber rathsam, die Säure durch Behandlung mit Kohle und Chlorgas in Pelopchlorid zu verwandeln, um sich von der Reinheit der Säure zu überzeugen.

Trennung der Pelopsäure von der Tantalsäure. — Beide Säuren haben in ihren Verbindungen so viele Aehnlichkeit, dass eine Trennung derselben mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft wäre. Sie sind indessen in der Natur noch nicht zusammen vorgekommen.

Trennung der Pelopsäure von der Titansäure und Zirconerde. — Sie geschieht wie die der Tantalsäure von diesen Substanzen (S. 333).

Trennung der Pelopsäure von den Alkalien. — Auch sie geschieht auf eine ganz ähnliche Weise wie die der Tantalsäure von denselben. Die Auflösung der neutralen pelopsauren Alkalien trübt sich weniger schnell, als die der tantalsauren. Man kann daher zur Zersetzung sich nicht nur der Schwefelsäure bedienen, sondern besonders auch der Auflösung des basich salpetersaurem Quecksilberoxyduls, und zwar mit mehr Vortheil, als bei der Untersuchung der tantalsauren Alkalien. Die Methode ist S. 334. beschrieben worden.

Bei der Zersetzung der geglühten neutralen oder sauren pelopsauren Alkalien verfährt man ganz so wie bei der der analogen tantalsauren Verbindungen (S. 334.).

---

# XLII. Niob.

Bestimmung der Niobsäure. — Die Verbindungen der Niobsäure können im Allgemeinen eben so zerlegt, und die Niobsäure aus ihnen eben so abgeschieden werden, wie dies bei den tantalsauren gezeigt ist. Enthält die Substanz zugleich keine Pelopsäure, so kann durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien eine vollständigere Zersetzung bewirkt werden, als bei tantal- und pelopsauren Verbindungen, da, wenn das Schmelzen hinreichende Zeit gedauert hat, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, die niobsauren Alkalien sich vollständig auflösen und keine unlöslichen sauren niobsauren Alkalien hinterlassen. Dessen ungeachtet ist auch hier die Zerlegung vermittelst Schmelzens mit zweifach-schwefelsaurem Kali vorzuziehen. Sie wird so bewerkstelligt, wie es umständlich bei der Zersetzung der tantalsauren Verbindungen beschrieben ist (S. 328.). Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt die Niobsäure, in Verbindung mit Schwefelsäure, ungelöst zurück, aber sie ist nicht rein, wenn Eisenoxyd und Zinnoxyd zugleich in der Verbindung waren, und muss dann ganz auf dieselbe Weise gereinigt werden, wie die auf ähnliche Weise erhaltene Tantalsäure.

Trennung der Niobsäure von der Pelopsäure. — In den meisten ihrer Verbindungen ist die Niobsäure von der Pelopsäure begleitet, und nur in wenigen Verbindungen der Niobsäure fehlt die Pelopsäure ganz. Bei der Analyse jener Verbindungen erhält man stets beide Säuren zugleich, und muss ihre gemeinschaftliche Quantität bestimmen, denn noch kennt man keine Methode, sie vollkommen quantitativ zu trennen. Es sollen daher hier die Trennungen erörtert werden, die wenigstens ein, wenn auch nur entfernt, annäherndes Resultat geben.

Man kann beide Säuren von einander trennen, wenn man sie in Chloride verwandelt, und das leichter flüchtige Pelopchlorid von dem schwerer flüchtigen Niobchlorid durch allmäliges gelindes Erhitzen abtreibt. Diese Operation hat aber ihre grofsen Schwierigkeiten. Die Säuren werden auf die bekannte Weise mit Kohle gemengt, indem man sie mit gepulvertem Zucker zusammenreibt, und das Gemenge glüht. Die verkohlte Masse wird darauf in einer Glasröhre mit Chlorgas behandelt, wie dies im ersten Theile dieses Werkes S. 297. erörtert worden ist. Es ist aber bei der Trennung der Niobsäure von der Pelopsäure nöthig, nur kleine Quantitäten (nicht viel mehr als zwei Gramme) und Glasröhren von möglichst grofsem Durchmesser anzuwenden. Denn das sich bildende Niobchlorid ist sehr voluminös, und dabei unschmelzbar; es verstopft sehr leicht die Glasröhren, wenn diese nicht die gehörige Weite haben. Vor das verkohlte Gemenge legt man eine bedeutende Menge von reiner, aus Zucker bereiteter Kohle, und erhitzt diese Schicht früher als das Gemenge. Dies geschieht, um die Bildung des Acichlorids des Pelops so viel wie möglich zu vermeiden. Man leitet zuerst Kohlensäuregas, und dann erst Chlorgas über das Gemenge; ersteres um möglichst alle atmosphärische Luft und Feuchtigkeit aus dem Apparate auszutreiben. Beide Gasarten werden erst über das kalte, dann über das erhitzte, und endlich über das wieder erkaltete Gemenge geleitet. Sie müssen vollkommen getrocknet sein; deshalb lässt man sie zuerst durch concentrirte Schwefelsäure und dann durch eine lange Röhre von Chlorcalcium gehen. Das Niobchlorid bildet sich früher als das Pelopchlorid; es wird daher das Niobchlorid, nachdem man das darin enthaltene Pelopchlorid durch Erhitzung verjagt hat, immer wieder von Neuem so lange als die Erzeugung

der Chloride dauert, durch neu erzeugtes Pelopchlorid verunreinigt.

Diese Methode der Trennung, durch welche man erst reine Säuren aus den Chloriden erhält, nachdem man wohl zwanzig bis dreifsig mal die Umwandlung wiederholt hat, kann nur zur Darstellung der Säuren im reinen Zustande benutzt werden, aber nicht um die relativen Mengen derselben quantitativ zu bestimmen. Sie dient aber theils dazu, die auf andere Weise dargestellten Säuren auf ihre Reinheit zu prüfen, theils auch sie zu reinigen, wenn die eine Säure nur wenig von der anderen enthält.

Eine andere Methode der Trennung ist diese. Man schmelzt die Säuren mit einem Uebermaafs von kohlensaurem Alkali im Platintiegel bei starker Hitze, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser. Hat man zum Schmelzen kohlensaures Natron angewandt, so wird durch das erste hinzugefügte Wasser fast nur das überschüssige kohlensaure Natron aufgelöst, weil in der Auflösung desselben das pelopsaure und das niobsaure Natron fast unauflöslich sind. Erst wenn das überschüssige kohlensaure Natron entfernt worden ist, lösen sich die Natronsalze der metallischen Säuren auf. Aber, man mag kohlensaures Kali oder Natron zum Schmelzen angewandt haben, immer bleibt ein Theil des pelopsauren Alkali's als saures Salz ungelöst. Hat man eine starke Hitze beim Schmelzen angewandt, und dieselbe hinreichende Zeit wirken lassen, so ist das ausgeschiedene saure pelopsaure Alkali ganz frei von Niobsäure, aber mit dem neutralen niobsauren Alkali ist noch sehr viel neutrales pelopsaures Alkali aufgelöst. Wenn man dann die Auflösung längere Zeit kocht, sie bis zur Trockniss abdampft, die trockene Masse mit Wasser übergiefst, wieder kocht, zur Trockniss abdampft, und diese Operation mehrere Male wiederholt, so kann man die Menge des unlöslichen sauren pelopsauren Alkali's zwar ansehnlich vermehren, allein es ist sehr schwer, alle Pelopsäure auf diese Weise gänzlich abzuscheiden.

Das unlösliche saure pelopsaure Salz wird abfiltrirt. Es darf aber nicht mit reinem (weder warmem, noch kaltem Wasser) ausgewaschen werden, weil dies milchicht durchs Filtrum geht, sondern man muss zu dem Waschwasser etwas kohlensaures Alkali setzen; nimmt man dazu kohlensaures Natron, so muss nur so wenig davon genommen werden, dass dadurch nicht niobsaures Natron gefällt werden kann. Aus dem sauren

pelopsauren Natron muss man die Menge der Pelopsäure bestimmen.

Die Trennung der Pelopsäure von der Niobsäure kann auf diese Weise auch bewirkt werden, wenn beide noch, wie im Columbit, mit den Oxyden des Eisens und des Mangans verbunden sind. Schmelzt man den Columbit mit kohlensaurem Kali, behandelt die geschmolzene grüne Masse mit Wasser, und lässt das Ganze unter Erneuerung des verdampfenden Wassers Wochen oder Monate hindurch auf einem Digestorium stehen, dessen Temperatur sich bisweilen bis zum Kochen der Flüssigkeit steigern kann, filtrirt darauf das Aufgelöste vom Unaufgelösten, süfst dasselbe mit einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Alkali aus, übersättigt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, und erhitzt sie damit bis zum Kochen, so ist die Niobsäure, welche gefällt wird, fast ganz rein von Pelopsäure, und die letztere kann man aus dem Ungelösten durch Behandlung mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhalten.

Will man aber eine so Zeit raubende Digestion nicht in Anwendung bringen, und ist in der vom sauren pelopsauren Alkali abfiltrirten Flüssigkeit noch viel Pelopsäure enthalten, so kann man die Niobsäure von der Pelopsäure nach anderen Methoden, doch nach keiner vollständig trennen.

Man setzt entweder zu der Flüssigkeit Chlorammonium, und lässt sie sehr lange (mehrere Tage) stehen. Im Anfange fällt eine ziemlich reine Pelopsäure; je länger man sie aber stehen lässt, um so mehr enthält der Niederschlag Niobsäure. Wenn die Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von Chlorammonium, nach langer Zeit keinen Niederschlag mehr fallen lässt, so wird sie durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt. Es fällt dadurch Niobsäure, die nur wenig Pelopsäure enthält.

Oder man setzt zur alkalischen Flüssigkeit Chlorwasserstoff- oder besser verdünnte Schwefelsäure, aber nur so viel, dass die Flüssigkeit noch alkalisch auf Lackmuspapier reagirt. Der dadurch entstehende Niederschlag besteht vorzüglich aus saurem pelopsauren Alkali; er lässt sich schwer filtriren, und das Aussüfsungswasser läuft milchicht durchs Filtrum, wenn man nicht eine sehr kleine Menge von kohlensaurem Alkali hinzusetzt. In der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch ein Uebermaafs von Schwefelsäure die Niobsäure.

Oder man dampft die alkalische Flüssigkeit bis zur Trockniss ein, und erhitzt die trockene Masse einige Zeit (eine Stunde und

länger) bis zu einer Temperatur von 180° bis 220° C. Sie wird darauf mit Wasser behandelt, und damit einige Zeit gekocht. Das Ungelöste, das mit Wasser, zu welchem eine sehr kleine Menge von kohlensaurem Alkali hinzugefügt worden ist, ausgewaschen werden muss, besteht vorzüglich aus saurem pelopsauren Natron. Die Auflösung wird durch ein Uebermaafs von verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch Niobsäure gefällt wird.

Von den angeführten Methoden scheint die letztere den Vorzug zu verdienen. Sie gründet sich darauf, dass die alkalischen Salze der Pelopsäure und der Niobsäure durch erhöhte Temperatur unlöslich im Wasser werden, dass aber das niobsaure Alkali bei einer höheren Temperatur als das pelopsaure Alkali seine Auflöslichkeit im Wasser noch behält, und sie erst bei anfangender Glühhitze verliert.

Die erhaltenen Säuren werden auf ihre Reinheit durch Behandlung mit Kohle und Chlorgas geprüft. Wenn man sie dieser Prüfung nicht unterwerfen will, so müssen sie wenigstens der Behandlung mit dem Löthrohr unterworfen werden.

Aus einer alkalischen Auflösung die Pelopsäure von der Niobsäure durch Kohlensäuregas von einander zu scheiden, gelingt nicht.

Trennung der Niobsäure von der Tantalsäure. — Beide Säuren sind bis jetzt noch nicht gemeinschaftlich vorgekommen. Ihre Trennung würde auf eine ähnliche Weise bewerkstelligt werden können, wie die der Niobsäure von der Pelopsäure, und sie würde gewiss noch leichter und vollkommener gelingen, da das tantalsaure Alkali bei weitem leichter und vollständiger als unlösliches saures Salz aus den Auflösungen nach den angegebenen Methoden abzuscheiden ist, als das pelopsaure Alkali.

Trennung der Niobsäure von Metalloxyden und Erden. — Die Niobsäure kommt in der Natur mit Uranoxyd, Yttererde, Eisen- und Manganoxydul, Kalkerde und Magnesia verbunden im Samarskit (Uranotantal) vor. In sehr fein geschlämmtem Zustande lässt sich dieses Mineral ungeglüht durch eine aufserordentlich lange Digestion in Chlorwasserstoffsäure aufschliefsen. Die Niobsäure scheidet sich dabei als weifses Pulver aus, das sich fest an den Wänden des Gefäfses absetzt, während die Basen sich in der Chlorwasserstoffsäure auflösen. Fügt man darauf Wasser hinzu, so löst sich das Ganze vollständig, bisweilen indessen mit Hinterlassung einer sehr geringen Trübung auf.

Dieser Umstand ist deshalb merkwürdig, weil die Niobsäure aus ihren alkalischen Auflösungen durch Chlorwasserstoffsäure fast ganz vollständig gefällt werden kann. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird durchs Kochen die ganze Menge der Niobsäure gefällt. In der filtrirten Flüssigkeit werden die Basen auf eine ähnliche Weise von einander geschieden, wie es S. 332 auseinandergesetzt worden ist. — Man kann aber auch das Mineral im fein geschlämmten und ungeglühten Zustande durch Digestion mit Schwefelsäure ganz aufschliefsen, wobei nach Verdünnung und Kochen mit Wasser die Niobsäure ungelöst und rein zurückbleibt.

Trennung der Niobsäure von der Titansäure und Zirconerde. — Sie geschieht wie die der Tantalsäure von diesen Substanzen (S. 333.). — Ist die Verbindung durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure zersetzbar, so kann sie beim Erhitzen darin ganz aufgelöst werden. Verdünnt man die erkaltete Masse mit vielem Wasser, so löst sie sich zwar zuerst darin auf, nach kurzer Zeit aber fängt die Auflösung an sich zu trüben, und lässt man das Ganze stehen, so wird die Niobsäure vollständig ausgeschieden, während die Titansäure und die Zirconerde aufgelöst bleiben.

Trennung der Niobsäure von den Alkalien. — Da die Auflösungen der neutralen niobsauren Alkalien sich nicht durch den Zutritt der Luft trüben, so kann bei ihnen besonders die Trennung der Säure von den Alkalien durch eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul bewerkstelligt werden. Die Methode ist S. 334. beschrieben worden.

Auch durch Schwefelsäure kann die Scheidung gut bewerkstelligt werden.

Die geglühten niobsauren Alkalien, die durchs Glühen im Wasser unlöslich, und durch Säuren schwer und sehr unvollkommen zersetzbar geworden sind, werden durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak, wie die analogen tantalsauren Verbindungen zersetzt (S. 335.).

---

# XLIII. Wolfram.

Bestimmung der Wolframsäure. — Wenn in einer Auflösung aufser Wolframsäure keine feuerbeständigen Basen vorhanden sind, so braucht dieselbe blofs bis zur Trockniss abge-

dampft und die trockene Masse beim Zutritt der Luft geglüht zu werden, um die Menge der Wolframsäure zu bestimmen. Die Wolframsäure bleibt nach dem Glühen von gelblicher Farbe zurück. Da sie ganz feuerbeständig ist, so ist beim Glühen kein Verlust zu befürchten. Erscheint die Wolframsäure nach starkem Glühen beim Zutritt der Luft grünlich, so ist sie nicht vollkommen rein, sondern enthält kleine Antheile anderer Substanzen. Oft rührt die grünliche Farbe von eingemengtem Wolframoxyd her, das sich beim Glühen der Säure, wenn sie kleine Mengen von organischen Substanzen enthielt, durch Reduction gebildet hatte. In diesem Falle verschwindet durch längeres Glühen beim Zutritt der Luft die grüne Farbe und sie wird gelb. — Durchs Glühen können Ammoniak und alle flüchtige Säuren, auch Schwefelsäure, von der Wolframsäure verjagt werden. Um jedoch die Schwefelsäure vollständig zu verjagen, ist es nothwendig, beim Glühen der Säure ein Stückchen kohlensaures Ammoniak auf die Wolframsäure zu legen, darauf aber das Ganze stark beim Zutritt der Luft zu erhitzen.

Es gelingt nicht, die Wolframsäure aus einer Auflösung, sie mag neutral oder alkalisch sein, auf die Weise zu scheiden, dass man zu derselben einen Ueberschuss von Schwefelammonium setzt, worin das entstehende Schwefelwolfram sich auflöst. Denn versetzt man alsdann diese Auflösung mit einer verdünnten Säure, so wird zwar ein grofser Theil des Wolframs als Schwefelwolfram mit gelbbräunlicher Farbe gefällt, aber es ist unmöglich, ungeachtet aller angewandten Vorsicht, alles Wolfram als solches aus der Flüssigkeit auszuscheiden. Das ausgeschiedene Schwefelwolfram verwandelt sich übrigens nach dem Trocknen durchs Glühen beim Zutritt der Luft sehr leicht in reine Wolframsäure. — Vollständiger kann man zwar das Schwefelwolfram aus einer Auflösung von Schwefelkalium durch eine verdünnte Säure fällen, doch auch in diesem Falle ist man nie sicher, ob die ganze Menge des Wolframs ausgeschieden worden ist; denn gewöhnlich ist in der vom Schwefelwolfram getrennten sauren Flüssigkeit eine oft noch bedeutende Menge von Wolframsäure enthalten.

Eben so wenig kann die Wolframsäure in ihren alkalischen Auflösungen vollständig durch eine starke Säure ausgeschieden werden. Sie fällt zwar aus ihnen gröfstentheils als weifser Niederschlag, der beim Uebermaafse der hinzugesetzten

Säure beim Erwärmen gelblich und schwer wird, aber selbst wenn die Flüssigkeit bis zur Trockniss abgedampft, wieder mit Wasser behandelt und mit angesäuertem Wasser ausgesüfst wird, kann nicht alle Wolframsäure vollkommen ausgeschieden werden.

Es gelingt auch nicht, die Wolframsäure in ihren Verbindungen, namentlich in den alkalischen Salzen derselben, durchs Erhitzen mit Chlorammonium vollständig in Wolframoxyd zu verwandeln, das im Wasser unauflöslich ist, und sich auf nassem Wege nicht mit Alkalien verbindet. Denn nicht die ganze Menge der Wolframsäure wird durchs Chlorammonium in Oxyd, so wie auch das Alkali nicht vollständig in Chlormetall verwandelt. Behandelt man daher die geglühte Masse mit Wasser, so hinterlässt dieses zwar viel schwarzes Wolframoxyd ungelöst, aber mit dem alkalischen Chlormetall löst sich immer wolframsaures Alkali auf. Mengt man statt des blofsen Chlorammoniums auch noch kohlensaures Alkali zur wolframsauren Verbindung, so wird durchs Glühen des Gemenges die Menge des ausgeschiedenen Wolframoxyds nicht vermehrt, und ist die Menge des kohlensauren Alkali's gegen die des Chlorammoniums vorwaltend, so findet man nach dem Glühen gar kein Wolframoxyd, weil dieses, wenn es sich gebildet hatte, beim Schmelzen mit dem kohlensauren Alkali durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft wieder in wolframsaures Alkali verwandelt wird.

Trennung der Wolframsäure von Metalloxyden. — Ist die Verbindung der Wolframsäure oder des Wolframoxyds mit Oxyden in einem solchen Zustande der Dichtigkeit, dass sie durch Säuren nicht mit Leichtigkeit zersetzt werden kann, (wie dies z. B. bei der in der Natur unter dem Namen Wolfram vorkommenden Verbindung der Fall ist, in welchem die Wolframsäure mit Eisen- und Manganoxydul verbunden ist), so schmelzt man sie im geschlämmten Zustande in einem Platintiegel mit dem Drei- bis Vierfachen ihres Gewichtes an kohlensaurem Kali oder Natron. Die Zersetzung geschieht ohne Schwierigkeiten. Es ist nicht nöthig, wie man vorgeschlagen hat, das kohlensaure Alkali mit salpetersaurem zu mengen. Die Analyse wird im Gegentheil dadurch erschwert, indem der Mangangehalt dadurch oft vollständig in mangansaures Alkali verwandelt wird, in welchem bisweilen die Mangansäure schwer zu unlöslichem Manganoxyd-Oxydul reducirt werden kann. Hat man aber nur kohlensaures Alkali angewandt, so bildet sich bei einem vorwiegenden Eisen-

gehalt kein mangansaures Alkali. — Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, welches wolframsaures und überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali auflöst, und die Oxyde, welche mit der Wolframsäure verbunden waren, vollständig ungelöst zurücklässt, wenn diese in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind. Nach dem Aussüfsen löst man dieselben in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und bestimmt die Mengen derselben nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind.

Die Wolframsäure selbst kann dann durch den Verlust bestimmt werden. Will man aber ihre Menge unmittelbar finden, so kann dies auf folgende von Berzelius zuerst empfohlene Weise geschehen: Man sättigt die alkalische Flüssigkeit, welche wolframsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali enthält, vorsichtig mit Salpetersäure, so dass sie nach Vertreibung der Kohlensäure noch äufserst schwach das Lackmuspapier röthet. Man lässt sie darauf ungefähr 24 Stunden bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft oder besser an einem mäfsig erwärmten Orte stehen, und setzt dann so lange eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Fügt man diese Auflösung unmittelbar nach der Sättigung zur Flüssigkeit, so wird der Niederschlag, der immer schon sehr bedeutend an sich ist, unnützer Weise durch eine oft beträchtliche Menge von kohlensaurem Quecksilberoxydul vermehrt. Den Niederschlag lässt man sich absetzen, filtrirt ihn und süfst ihn mit Wasser aus, zu welchem man eine kleine Menge von der Auflösung des basisch salpetersauren Quecksilberoxyduls hinzugefügt hat. Wäscht man ihn mit reinem Wasser aus, so geht dieses etwas milchicht durchs Filtrum. — Der getrocknete Niederschlag wird vorsichtig unter dem Rauchfang geglüht; nach dem Glühen bleibt reine Wolframsäure zurück. Man glüht und wägt so lange, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Das Filtrum wird in dem Tiegel für sich verbrannt und eingeäschert. Das Glühen kann ohne Nachtheil in einem Platintiegel geschehen.

Waren die Oxyde, mit welchen die Wolframsäure verbunden war, in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali nicht vollkommen unlöslich, so werden die meisten derselben als Schwefelmetalle gefällt, wenn zu der alkalischen Auflösung der Wolframsäure Schwefelammonium hinzugefügt wird. Man filtrirt die Schwefelmetalle, süfst sie vollkommen mit Wasser aus, das mit

etwas Schwefelammonium versetzt worden ist, und behandelt sie darauf, um sie in Oxyde zu verwandeln, nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich angegeben sind.

Statt des kohlensauren Alkali's kann man zur Zersetzung dieser Verbindung sich des zweifach-schwefelsauren Kali's bedienen. Man schmelzt die fein gepulverte Verbindung mit fünf bis sechs Theilen des Salzes in einem Platintiegel so lange, bis die Masse nicht mehr schäumt, ruhig fliefst, und sich Alles im schmelzenden Salze aufgelöst hat. Die geschmolzene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, wodurch die Oxyde, die mit der Wolframsäure verbunden waren, aufgelöst werden, die Wolframsäure selbst aber, in Verbindung mit Schwefelsäure, zurückbleibt. Vollständig jedoch bleibt dieselbe nicht zurück, sondern ein Theil löst sich mit den schwefelsauren Oxyden auf. Die zurückbleibende Wolframsäure ist ferner nicht rein von den Oxyden, mit denen sie in der Verbindung vereinigt war: Enthielt diese Eisen, so ist Eisenoxyd in der Wolframsäure vorhanden. Man setzt daher zu dem Ganzen, ohne die unlösliche wolframsaure Verbindung abzufiltriren, Ammoniak im Ueberschusse, wodurch die Wolframsäure sich auflöst, während die Metalloxyde der Verbindung gefällt werden, wenn sie in Ammoniak nicht auflöslich sind. Man fügt dann zu dem Ganzen Schwefelammonium im Ueberschusse, wodurch die Wolframsäure als Schwefelwolfram aufgelöst wird, und die Oxyde in Schwefelmetalle verwandelt werden, die im Schwefelammonium unlöslich sind. Sie werden filtrirt und mit Wasser, zu welchem Schwefelammonium hinzugefügt worden ist, ausgesüfst. Die Wolframsäure wird in diesem Falle am besten durch den Verlust bestimmt. — Diese Methode ist aber der der Zerlegung vermittelst des kohlensauren Alkali's nicht vorzuziehen.

Ist hingegen eine Verbindung der Wolframsäure mit Metalloxyden durch Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure zersetzbar, so lassen sich alle Bestandtheile der Verbindung bestimmen. Man digerirt die fein geschlämmte Verbindung mit Salpetersäure. Die Wolframsäure scheidet sich gröfstentheils durch die lange Einwirkung der Hitze ab, während sich die anderen Oxyde in der Säure auflösen. Wenn die Wolframsäure vollkommen gelblich mit ihrer eigenthümlichen Farbe erscheint, ist die Zersetzung beendigt. Man filtrirt sie ab, süfst sie mit Wasser aus, zu welchem man etwas Salpetersäure gesetzt hat, glüht sie und bestimmt sie ihrem Gewichte nach.

Besser aber ist es, sie vor dem Glühen in Ammoniak zu lösen, um zu sehen, ob sie rein sei, oder einen kleinen in Ammoniak unlöslichen Rückstand hinterlasse. Denn häufig bleibt etwas von der unzersetzten Verbindung ungelöst, die der Einwirkung der Salpetersäure entgangen war. Man filtrirt sie ab, und dampft die ammoniakalische Lösung vorsichtig bis zur Trockniss, worauf man die trockene Masse glüht; es bleibt dann reine Wolframsäure zurück. — In der Auflösung sind die Oxyde, so wie eine kleine Menge Wolframsäure aufgelöst. Man macht sie ammoniakalisch, und verwandelt durch Schwefelammonium die Oxyde in Schwefelmetalle, welche sich abscheiden, während das Schwefelwolfram aufgelöst bleibt. Die Schwefelmetalle süfst man mit Wasser aus, das mit Schwefelammonium versetzt ist, und verwandelt sie nach bekannten Methoden in Oxyde. Die Auflösung, welche das Schwefelwolfram enthält, wird bis zur Trockniss abgedampft, und die trockene Masse beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch sie sich in Wolframsäure verwandelt. Die auf diese Weise erhaltene kleine Menge der Wolframsäure mit der zuerst erhaltenen machen die ganze Menge der in der Verbindung enthaltenen Wolframsäure aus.

Diese Methode der Analyse der Verbindungen der Wolframsäure mit Metalloxyden ist besser, als unmittelbar nach Zersetzung derselben durch Salpetersäure oder durch Chlorwasserstoffsäure, das Ganze mit Ammoniak und darauf mit Schwefelammonium zu behandeln, um alle Wolframsäure aufzulösen, und die mit ihr verbunden gewesenen Metalloxyde als unlösliche Schwefelmetalle abzuscheiden. Man kann aber dadurch aus der Auflösung in Schwefelammonium, wenn man dieselbe bis zur Trockniss abdampft, und die trockene Masse vorsichtig beim Zutritt der Luft glüht, alle Wolframsäure mit einem Male erhalten.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Verbindungen, welche Wolframsäure enthalten, auch der Wolfram, lassen sich im fein geschlämmten Zustande durch Digestion mit Säure, namentlich mit Chlorwasserstoffsäure, obgleich bisweilen langsam, zersetzen.

Sollte eine in der Natur vorkommende wolframsaure Verbindung sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, so bleiben diese nach der Zersetzung vermittelst einer Säure zurück, wenn man die durch die Säure aufgelösten Oxyde von der ungelösten Wolframsäure trennt, und letztere dann in Ammoniak

löst. Die Kieselsäure kann dann filtrirt und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Am besten bewirkt man die Zersetzung sehr vieler wolframsaurer Verbindungen, indem man sie mit dem Vierfachen eines Gemenges von gleichen Theilen von Schwefel und kohlensaurem Natron mengt, und das Gemenge in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe schmelzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welche das Schwefelsalz von Schwefelwolfram und Schwefelnatrium auflöst. Die unlöslichen Schwefelmetalle bleiben ungelöst. Hat man Wolfram auf diese Weise zerlegt, so müssen diese Schwefelmetalle, weil Schwefeleisen in ihnen enthalten ist, mit Wasser ausgewaschen werden, zu dem man etwas Schwefelammonium oder ein anderes alkalisches Schwefelmetall gesetzt hat. — Diese Methode gelingt gut, doch kann die Menge der Wolframsäure auf diesem Wege nicht füglich anders als durch den Verlust bestimmt werden, wenn man nicht die von den unlöslichen Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit abdampfen, den trockenen Rückstand beim Zutritt der Luft glühen, und ihn dann mit kohlensaurem Alkali schmelzen will, um auf diese weitläuftige Weise die Wolframsäure an Alkali zu binden, was man eben so gut durch unmittelbare Schmelzung mit kohlensaurem Alkali erreichen kann.

Man sieht leicht ein, dass durch diese Methoden nur die Metalloxyde von der Wolframsäure getrennt werden können, deren Schwefelmetalle in den alkalischen Schwefelmetallen unauflöslich sind. Die Trennung aber der Wolframsäure von Oxyden, deren Schwefelmetalle sich in Schwefelammonium auflösen lassen, ist mit Schwierigkeiten verbunden, die noch nicht gehoben sind. So kommt bisweilen die Wolframsäure mit dem Zinnoxyd verbunden in der Natur vor. Die Trennung könnte vielleicht glücken, wenn man beide Substanzen in einer Säure auflösen könnte, aus welcher Auflösung das Zinnoxyd nach der Verdünnung mit Wasser vermittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelzinn gefällt werden könnte. Die Wolframsäure wird dadurch nicht verändert. Es sind besonders Phosphorsäure und einige organische nicht flüchtige Säuren, welche die Wolframsäure auflösen können. — Es ist indessen nicht untersucht worden, ob eine solche Trennungsmethode wirklich glückt.

Viele Metalloxyde können von der Wolframsäure nach der Digestion mit Salpetersäure auch auf die Weise getrennt werden, dass man die durch die Säure zersetzte Verbindung bis

nahe zur Trockniss abdampft, und dann dieselbe mit Alkohol behandelt. Dieser löst die darin löslichen salpetersauren Salze auf und lässt die Wolframsäure ungelöst zurück. Man kann diese dann in Ammoniak auflösen, wobei jedoch öfters eine kleine Menge der unzersetzten Verbindung ungelöst zurückbleibt. Die ammoniakalische Auflösung der Wolframsäure wird bis zur Trockniss abgedampft und die trockene Masse geglüht, worauf reine Wolframsäure zurückbleibt. Die salpetersauren Salze werden darauf, nach vorsichtiger Abdampfung des Alkohols, nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind, in Oxyde verwandelt.

Trennung der Wolframsäure von den Säuren des Niobs, Pelops und Tantals. — Mit diesen Säuren kommt die Wolframsäure häufig verbunden vor. Da dieselben durch Schwefelammonium nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden, so wird die Trennung durch dies Reagens bewerkstelligt. Wenn nämlich die Verbindungen mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen worden sind, und man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt hat, so ist fast alle Wolframsäure in der im Wasser ungelösten Masse enthalten. Man digerirt nun dieselbe mit Schwefelammonium, in welchem nur die Wolframsäure als Schwefelwolfram sich auflöst, während die anderen metallischen Säuren unverändert zurückbleiben, gewöhnlich mit etwas entstandenem Schwefeleisen verunreinigt (S. 328). — Fällt man das Schwefelwolfram aus der Auflösung durch verdünnte Salpetersäure, so erhält man nicht die ganze Menge desselben. Man thut daher gut, die getrennte Flüssigkeit abzudampfen, und zu glühen, wobei noch etwas Wolframsäure erhalten werden kann.

Gewöhnlich bleibt aber eine kleine Menge von Wolframsäure mit grofser Hartnäckigkeit bei den metallischen Säuren zurück, und man kann dieselbe nur dadurch finden, dass man diese Säuren in Chloride verwandelt (Th. I. S. 297). Behandelt man dieselben, nachdem sie einige Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt worden sind, mit Ammoniak, so löst dieses die Wolframsäure auf, während die anderen metallischen Säuren ungelöst zurückbleiben.

Trennung der Wolframsäure von der Titansäure. — Diese wird durch Ammoniak bewirkt, welches die Titansäure fällt und die Wolframsäure auflöst. Wenn die gefällte Titansäure noch Wolframsäure enthält, so kann dieselbe durch Schwefelammonium aufgelöst werden.

Im geglühten Zustande kann die Trennung beider Säuren

durch Ammoniak nicht bewirkt werden. Man kann sie dann mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzen, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich die Titansäure nebst etwas Wolframsäure auf, welche Säuren in der Lösung durch Ammoniak von einander getrennt werden Das Ungelöste enthält, wenn es nicht mit zu vielem Wasser behandelt worden ist, die meiste Wolframsäure, die sich in Ammoniak löst, und etwas Titansäure ungelöst hinterlassen kann.

Trennung der Wolframsäure von den Erden. — Die Trennung der Wolframsäure von den Erden, welche, wie z. B. Thonerde, durch Ammoniak oder durch kohlensaures Ammoniak gefällt werden können, geschieht auf die Weise, dass man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak behandelt, wodurch die Wolframsäure aufgelöst, die Erde hingegen gefällt wird. Es ist indessen noch nicht untersucht worden, ob auf diese Weise die Thonerde vollständig von der Wolframsäure geschieden werden kann.

Die Trennung der Wolframsäure von der Kalkerde, Strontianerde und Baryterde kann auf die Weise leicht bewerkstelligt werden, dass man, nach Zersetzung der Verbindung durch eine Säure, die zersetzte Masse längere Zeit mit einem Ueberschuss einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron oder auch von kohlensaurem Ammoniak digerirt und das Ganze zum Kochen bringt, wodurch die Erden im kohlensauren Zustande gefällt werden, während die Wolframsäure in der alkalischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Enthielt die Verbindung eine kleine Menge von Kieselsäure, so ist es gut, die durch eine Säure zersetzte Verbindung mit einem Ueberschuss von Ammoniak zu behandeln, wodurch Alles, bis auf die Kieselsäure, aufgelöst wird, die schnell filtrirt werden muss, damit sie nicht durch kohlensaure Erde verunreinigt werde.

Lässt sich die Verbindung der Wolframsäure durch eine Säure schwer zersetzen, so kann man sie im fein gepulverten Zustande mit dem drei- oder vierfachen Gewicht von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel schmelzen. Wird darauf die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt die Erde im kohlensauren Zustande ungelöst zurück, während das Wasser wolframsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali auflöst. Aus dieser Auflösung kann die Wolframsäure auf die oben S. 345 angeführte Methode durch salpetersaures Queck-

silberoxydul abgeschieden werden. — Diese Methode ist auch bei leichter sich zersetzenden Verbindungen der ersteren weit vorzuziehen, nur können dann kleine Einmengungen von Kieselsäure schwieriger ausgeschieden und bestimmt werden

Die Verbindungen der Wolframsäure mit alkalischen Erden, namentlich die mit der Kalkerde, welche unter dem Namen Schwerstein in der Natur vorkommt, können auch auf ähnliche Weise von einander geschieden werden, wie manche Metalloxyde von der Wolframsäure (S. 349.). Man digerirt die fein gepulverte Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, dampft die zersetzte Masse beinahe bis zur Trockniss ab, und behandelt sie mit Alkohol, welcher die salpetersaure Kalkerde auflöst; aus dieser Auflösung kann die Kalkerde durch Schwefelsäure gefällt werden, worauf die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol ausgesüfst wird. Ungelöst im Alkohol bleibt die Wolframsäure. Man muss sie in Ammoniak auflösen, um zu sehen, ob sie rein ist, und nicht noch kleine Mengen von unzersetzter Verbindung enthält, welche durch Filtration geschieden werden. Die ammoniakalische Lösung wird abgedampft, und die trockene Masse geglüht. — Berzelius hat sich dieser Methode bei der Zerlegung des Schwersteins bedient.

Trennung der Wolframsäure von den Alkalien. — Sie kann mit grofser Genauigkeit nach der oben S. 345 angeführten Methode ausgeführt werden. Man löst die Verbindung in Wasser auf, und fällt die Auflösung durch eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Niederschlag, der mit einer sehr schwachen Auflösung von diesem Salze ausgewaschen werden muss, wird dann so behandelt, wie es oben angegeben worden ist. Die vom wolframsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelsäure versetzt und bis zur Trockniss abgedampft, was in einer Platinschale geschehen kann. Beim Concentriren der Flüssigkeit scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul aus, das sich beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelbes basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Der trockene Rückstand wird mit heifsem Wasser ausgezogen, der gelbe Rückstand abfiltrirt, und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss verdampft. Die trockene Masse, welche fast nur aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, wird auf die bekannte Weise in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht (S 3), bis es sich in das neutrale Salz verwandelt hat, dessen Gewicht man

bestimmt, und aus demselben das des Alkali's berechnet. — Das Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelsäure ist schon deshalb nothwendig, um die Salpetersäure aus derselben vollständig zu verjagen.

Bestimmung des Wolframoxyds und der Verbindungen desselben. — Das reine Wolframoxyd verwandelt sich durch anhaltendes Glühen beim Zutritt der Luft in Wolframsäure, welche ihrer Menge nach bestimmt werden kann. Die erhaltene Säure ist gewöhnlich grün, und wird schwer von gelber Farbe erhalten. Wird aber das Wolframoxyd mit kohlensaurem Alkali beim Zutritt der Luft geschmolzen, so bildet sich wolframsaures Alkali, aus dessen Auflösung in Wasser die Wolframsäure durch basisch salpetersaures Quecksilberoxydul abgeschieden werden kann.

Man kennt bis jetzt nur die Verbindungen der Wolframsäure mit dem Wolframoxyde und den Alkalien, namentlich die mit Natron, welche der Einwirkung der stärksten Reagentien widersteht. Schmelzt man sie indessen mit kohlensaurem Alkali beim Zutritt der Luft, so bildet sich, wie beim Schmelzen der Wolframsäure mit Alkali, wolframsaures Alkali, aus dessen Auflösung in Wasser die Wolframsäure bestimmt werden kann.

Es ist indessen nicht möglich zu bestimmen, wie viel des Wolframs als Säure und wie viel als Oxyd in der Verbindung enthalten war. Auch kann auf diese Weise nicht die Menge des Alkali's in der Verbindung gefunden werden.

Letzteres kann geschehen, wenn man die Verbindung mit einer genau gewogenen Menge von kohlensaurem Natron schmelzt. Man muss das kohlensaure Alkali, um es genau wägen zu können, in einem Platintiegel schmelzen, und den geschmolzenen Kuchen nach dem Wägen auf die gewogene Verbindung des Wolframoxyds in einem anderen Platintiegel legen, und beides mit einander gut zusammenschmelzen. Es ist nicht nöthig, die Wolframoxydverbindung vorher ganz fein zu zerreiben. Die geschmolzene Masse kann man vorsichtig nach dem Erkalten herausnehmen, den Kuchen umkehren, und wenn man sieht, dass auf dem Boden desselben noch etwas von der unzersetzten Verbindung sich abgesetzt hat, das Schmelzen wiederholen. Dies ist indessen gewöhnlich nicht nöthig. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure neutralisirt, durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung die Wolframsäure gefällt, und ihrer Menge nach bestimmt. In der

abfiltrirten Lösung findet man die Menge des Natrons auf die so eben oben angeführte Art, und zieht von derselben die ab, welche in dem hinzugesetzten kohlensauren Natron enthalten war. — Nach dieser Methode erhält man die Menge des Alkali's und die des Wolframs als Wolframsäure. Wie viel indessen von dem Metall als Oxyd, und wie viel als Säure in der Verbindung enthalten war, kann durch Versuche nicht ermittelt werden.

Mengt man die Wolframoxydverbindung mit Chlorammonium, und glüht das Gemenge, so erhält man eine geschmolzene kupferrothe Masse, aus welcher durch Wasser wolframsaures Natron und Chlornatrium aufgelöst wird und kupferrothes Wolframoxyd ungelöst zurückbleibt. Das entstandene wolframsaure Natron enthält viel Säure, und ist im Wasser sehr schwer löslich. In der Auflösung lässt sich die Menge des Alkali's und der Wolframsäure bestimmen. Das ungelöste Wolframoxyd enthält indessen noch etwas Natron, und beim Zutritt der Luft geglüht, fängt es an zu schmelzen. Um es zu analysiren, muss man es auf die so eben angeführte Weise mit einer gewogenen Quantität von kohlensaurem Natron schmelzen, wodurch es sich in leicht auflösliches wolframsaures Natron verwandelt.

Diese Art der Zerlegung ergiebt ganz ähnliche Resultate, wie die zuerst angeführte Methode.

Wöhler, der die Natronverbindung zuerst darstellte, zersetzte dieselbe durch Chlorgas bei erhöhter Temperatur, wobei er sublimirtes wolframsaures Wolframchlorid, und eine zurückbleibende lauchgrüne Masse erhielt, aus der durch Wasser Chlornatrium ausgezogen werden konnte. — Er suchte die Zerlegung auch dadurch zu bewerkstelligen, dass er die Verbindung in einem bedeckten Porcellantiegel mit Schwefel glühte, bis aller überschüssige Schwefel verjagt war. Die geglühte Masse wurde dann so lange mit Königswasser digerirt, bis sie wie reine Wolframsäure aussah, die Flüssigkeit darauf verdampft und die Masse geglüht, wobei Schwefelsäure wegging. Die Wolframsäure wurde endlich vom schwefelsauren Natron durch Wasser getrennt, und ihrem Gewichte nach bestimmt.

---

# XLIV. Molybdän.

Bestimmung der Molybdänsäure. — Man kann die Molybdänsäure aus ihren Auflösungen in Ammoniak oder in Säuren nicht auf eine ähnliche Weise wie die Wolframsäure ihrer Menge nach bestimmen, weil, nachdem die Auflösung bis zur Trockniss abgedampft worden ist, man die trockene Masse nicht beim Zutritt der Luft glühen darf, um die flüchtigen Substanzen zu verjagen. Denn die Molybdänsäure ist flüchtig, und wenn sie auch schwer flüchtig ist, so kann doch, besonders beim Zutritt der Luft, selbst bei nicht zu starker Rothgluth, eine nicht unbeträchtliche Menge der Säure verjagt werden.

Aus den sauer gemachten und verdünnten Auflösungen kann man die Molybdänsäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fällen; aber diese Fällung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Durch die erste Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entsteht eine blaue Auflösung, und erst durch einen Ueberschuss des Schwefelwasserstoffgases wird die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän gefällt. Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, besonders aber das Waschwasser, sind indessen gewöhnlich noch bläulich gefärbt. Man muss deshalb beide erwärmen und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, wodurch eine geringe Menge von braunem Schwefelmolybdän sich ausscheidet. Diese Operation muss man mehrere Male wiederholen, denn man gewinnt immer noch kleine Mengen von Schwefelmolybdän, welche dem zuerst erhaltenen Niederschlage hinzugefügt werden müssen. Endlich erhält man eine beinahe farblose Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefelmolybdän mehr gefällt werden kann.

Das erhaltene braune Schwefelmolybdän wird auf einem gewogenen Filtrum nach vorsichtigem Trocknen seinem Gewichte nach bestimmt. Darauf erhitzt man in einem Apparate, wie er S. 80. abgebildet worden ist, eine gewogene Menge davon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas so lange, bis kein Schwefel mehr entweicht, und das Gewicht unverändert bleibt. Das braune Schwefelmolybdän verwandelt sich beim Entweichen des Schwefels in graues Schwefelmolybdän ($MoS^2$), aus welchem man den Gehalt an Molybdän berechnet.

Man kann auch die Molybdänsäure aus ihren neutralen oder sauren, durch Ammoniak neutralisirten Auflösungen auf die Weise fällen, dass man dieselben mit einem Uebermaafse von Schwefelammonium versetzt, in welchem sich das entstandene Schwefelmolybdän auflöst. Man lässt die Auflösung einige Zeit stehen, wodurch sie goldgelb wird, darauf setzt man zu ihr, nach gehöriger Verdünnung mit Wasser, sehr verdünnte Salpetersäure oder eine andere Säure, und lässt das Ganze so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden ist. Es wird dann das Molybdän als Schwefelmolybdän gefällt. Man muss den Niederschlag einige Zeit mit dem Ueberschuss der Säure digeriren, weil sich sonst mit dem Schwefelmolybdän ein Hypersulpho-Molybdat abscheiden könnte. Das gefällte Schwefelmolybdän wird abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Man muss die abfiltrirte Flüssigkeit aber mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, um zu sehen, ob sie eine Spur von Molybdän als Molybdänsäure enthält, was bisweilen der Fall ist. Die geringe Menge des erhaltenen Schwefelmolybdäns wird darauf der gröfseren Menge hinzugefügt, und alles mit mit Wasserstoffgas, wie es eben erwähnt wurde, behandelt.

Die vorzüglichste Methode der Bestimmung der Molybdänsäure ist aber die, dass man sie in Molybdänoxyd verwandelt, und dieses seiner Menge nach bestimmt. Dies geschieht am besten so, dass man die Sänre in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Geschieht das Erhitzen über der Spirituslampe bei nicht zu starker Hitze, so kann man sicher sein, dass sich nur Oxyd und nicht zugleich kleine Mengen von metallischem Molybdän bilden. Das Erhitzen kann in einem Platintiegel geschehen; man wendet zu dem Versuch den S. 80 abgebildeten Apparat an. Man erhitzt so lange, bis das Gewicht des Molybdänoxyds unverändert bleibt, aus welchem man das der Molybdänsäure berechnet.

Nach dieser Methode erhält man sehr genaue Resultate. Wenn man vor der Erhitzung den Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt hat, so erleidet man keinen Verlust durch Verflüchtigung von Molybdänsäure; das Molybdänoxyd ist gar nicht flüchtig.

Ist in einer Flüssigkeit die Molybdänsäure in Ammoniak aufgelöst, so wird sie vorsichtig zur Trockniss abgedampft, und die trockene Masse auf dieselbe Weise wie reine Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, um die Molybdän-

säure in Oxyd zu verwandeln. Auch diese Operation kann in einem Platintiegel geschehen. Im Anfange muss man aber den Tiegel sehr langsam und schwach erhitzen, weil zuerst ein starkes Schäumen stattfinden kann, wodurch ein Verlust oft nicht zu vermeiden sein würde. Bei gehöriger Vorsicht erhält man auch hierdurch sehr genaue Resultate.

Wenn die Molybdänsäure in einer alkalischen Auflösung enthalten ist, so kann man sie durch eine Auflösung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig fällen, nachdem sie durch Salpetersäure neutralisirt worden ist. Dies ist unstreitig die beste Methode der Ausscheidung der Molybdänsäure, da das molybdänsaure Quecksilberoxydul in einem Ueberschuss der hinzugefügten Quecksilberoxydullösung ganz unlöslich ist. Enthält die Auflösung kohlensaures Alkali, so lässt man nach der Sättigung mit Salpetersäure das Ganze 12 bis 24 Stunden an einem etwas erwärmten Orte stehen, damit die Kohlensäure aus der oft sehr verdünnten Auflösung entweicht. Man setzt darauf so lange von der Quecksilberoxydulauflösung hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser ist von gelber Farbe und sehr voluminös, sinkt aber nach mehrstündigem Stehen sehr zusammen. Nach dem Filtriren auf einem bei 100° C. getrockneten gewogenen Filtrum wäscht man ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Nach dem vollständigen Trocknen bei 100° C. und nach genauem Wägen nimmt man den Niederschlag aus dem Filtrum und behandelt denselben in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas unter einem gut ziehenden Rauchfange auf dieselbe Weise wie Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak. Man erhält Molybdänoxyd, aus dessen Menge man die der Molybdänsäure berechnet. — Das am Filtrum haftende wird mit demselben gewogen und die Menge des Molybdänoxyds darin berechnet.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate. Wenn in der Auflösung sehr viel von einem alkalischen Chlormetall enthalten ist, so wird durch dessen Gegenwart das molybdänsaure Quecksilberoxydul mit sehr vielem Quecksilberchlorür gemengt, das jedoch beim Glühen in Wasserstoffgas ganz verflüchtigt wird. Besser ist es aber, die Gegenwart des Chlormetalls zu vermeiden, um den Niederschlag nicht zu voluminös zu machen.

Trennung der Molybdänsäure von der Wolfram-

säure. — Die Scheidung dieser Säuren ist unstreitig mit Schwierigkeiten verknüpft. Sie würde vielleicht am besten auf die Weise gelingen, dass man die Säuren in einem Alkali auflöst, zu der Auflösung Weinsteinsäure hinzufügt, und darauf das Ganze mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Es entsteht dadurch bei Gegenwart von Weinsteinsäure keine Fällung, weder der Molybdänsäure, noch der Wolframsäure. Die Molybdänsäure wird darauf durch Schwefelwasserstoffgas auf die Weise, wie es oben S. 354 gezeigt worden ist, als Schwefelmolybdän gefällt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockniss abgedampft, und der Rückstand beim Zutritt der Luft geglüht. Wenn die Kohle der Weinsteinsäure nicht dadurch zerstört wird, so kann man den Rückstand mit einem Gemenge von vielem kohlensauren und etwas salpetersauren Alkali schmelzen. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und aus der Auflösung die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. — Diese Trennungsmethode ist indessen noch nicht durch die Erfahrung erprobt worden.

Trennung der Molybdänsäure von Metalloxyden. — Durch Schwefelammonium kann die Molybdänsäure von den meisten der Oxyde, die im Vorhergehenden abgehandelt worden sind, getrennt werden. Es wird die molybdänsaure Verbindung durch einen Ueberschuss einer Säure aufgelöst; die Auflösung macht man ammoniakalisch, und digerirt sie mit einem Ueberschusse von Schwefelammonium. Die hierdurch niedergeschlagenen Schwefelmetalle filtrirt man von der Auflösung des Schwefelmolybdäns. Sie lassen sich gewöhnlich sehr gut filtriren und aussüfsen. Nur wenn sie Schwefeleisen enthalten, muss man beim Auswaschen vorsichtig sein, und dem Waschwasser eine kleine Menge von Schwefelammonium zusetzen. Aus der filtrirten Lösung fällt man das Schwefelmolybdän durch sehr verdünnte Salpetersäure oder eine andere Säure.

Diese Methode lässt sich selbst dann anwenden, wenn das Molybdän mit solchen Metalloxyden verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas sich nicht fällen lassen, weil die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoffgas in einer sauren Auflösung nur langsam und schwierig vollständig in braunes Schwefelmolybdän verwandelt wird.

Die meisten Verbindungen der Molybdänsäure mit Metalloxyden lassen sich im fein zerriebenen Zustande schon durch blofses Digeriren mit Schwefelammonium zerlegen. Es ist dies

namentlich der Fall bei dem in der Natur vorkommenden molybdänsauren Bleioxyd, das J. Brown auf diese Weise zuerst analysirt hat. Es ist bei diesen Verbindungen also gar nicht nothwendig, sie erst mit Säuren zu behandeln, wenn die Metalloxyde durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle ausgeschieden werden sollen.

Lassen sich aber die Verbindungen der Molybdänsäure mit Metalloxyden weder durch Digeriren mit Schwefelammonium, noch durch Säuren zersetzen, so schmelzt man sie in einem kleinen Porcellantiegel mit einem Gemenge von drei Theilen Schwefel und eben so viel kohlensaurem Natron. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, wodurch die meisten Metalloxyde als Schwefelmetalle ungelöst zurückbleiben, während das aus Schwefelmolybdän und Schwefelammonium bestehende Schwefelsalz gelöst wird. Aus der Lösung fällt man das Schwefelmolybdän durch eine verdünnte Säure. Man verfährt hierbei, wie es bei der Trennung des Zinnoxyds von anderen Metalloxyden gezeigt worden ist (S. 286).

Will man aus sauren Auflösungen die Molybdänsäure von manchen Metalloxyden, namentlich von den Oxyden des Eisens durch Schwefelwasserstoffgas trennen, so ist dies schon wegen der langsamen Fällung des Schwefelmolybdäns mit Schwierigkeiten verknüpft. Man muss aber ferner dann möglichst die Gegenwart der Salpetersäure vermeiden, und nur Chlorwasserstoffsäure in nicht zu geringer Menge anwenden, weil sonst mit dem Schwefelmolybdän eine nicht unbeträchtliche Menge von Schwefeleisen gefällt werden kann.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Metalloxyden, welche in kohlensauren Alkalien nicht löslich sind, lassen sich sehr gut durchs Schmelzen derselben mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron zerlegen. Aus der geschmolzenen Masse wird durch Wasser molybdänsaures Alkali aufgelöst, und aus dieser Auflösung die Molybdänsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt. Das Metalloxyd bleibt ungelöst zurück. Auf diese Weise kann auch das molybdänsaure Bleioxyd zerlegt werden. — Das Schmelzen kann in den meisten Fällen in einem Platintiegel über der Spirituslampe geschehen. Bei Gegenwart von Bleioxyd muss man dann aber nicht eine zu starke und lange anhaltende Hitze geben, sondern nur eine solche, bei der die Masse nur zusammensintert, nicht schmilzt.

Trennung des metallischen Molybdäns von anderen Metallen. — Das Molybdän kommt verbunden mit grofsen Mengen von Eisen und sehr kleinen Mengen von anderen Metallen in den sogenannten Eisensauen im Mannsfeldschen vor.

Die Zerlegung dieser Legirungen kann auf verschiedene Weise unternommen werden. Sie lösen sich in Salpetersäure, Königswasser, und selbst in Chlorwasserstoffsäure, jedoch in letzterer langsam und schwierig und erst nach einer sehr lange fortgesetzten Digestion vollständig, bis auf einen sehr geringen Rückstand von Kohle auf. Aus dieser Auflösung kann man durch Schwefelwasserstoffgas das Molybdän als Schwefelmolybdän fällen, nur ist es dann nöthig, die Auflösung in Königswasser unter Zusetzen von Chlorwasserstoffsäure fast bis zur Trockniss abzudampfen, um so viel als möglich die Salpetersäure zu zerstören und zu verjagen, worauf man die abgedampfte Masse mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dann viel Wasser hinzufügt, wodurch eine vollständige Auflösung erfolgt, aus welcher man durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelmolybdän fällen kann. Würde man diese Vorsichtsmafsregeln nicht anwenden, so würde mit dem Schwefelmolybdän viel Schwefeleisen fallen. — Mit dem Schwefelmolybdän fällt aber etwas Schwefelkupfer, das durch Schwefelammonium von jenem getrennt werden muss.

Es kann daher die Auflösung auch unmittelbar mit Ammoniak und Schwefelammonium behandelt werden, wodurch nur Schwefelmolybdän aufgelöst wird, während die Schwefelmetalle des Eisens, Kupfers, Nickels und Kobalts ungelöst bleiben.

Heine (Journ. für prakt. Chem. Bd. IX. S. 177.) hat die Analyse dieser Legirungen vermittelst Chlorgas bewerkstelligt. Er bediente sich dazu eines Apparates, wie er S. 217 abgebildet ist, nur mit der Abänderung, dass er statt einer Kugel *e*, deren zwei oder drei hinter einander anbrachte. In die erste wurde die Legirung in groben Stücken gelegt, die leicht durchs Chlorgas zerlegt und schon in der Kälte davon angegriffen werden. Wendet man das feine Pulver der Legirung an, so ist die Einwirkung des Chlorgases zu energisch. Wenn der Apparat vollständig mit Chlorgas angefüllt war, wurde die Kugel mit der Legirung zuerst sehr allmälig und dann stark erwärmt, und mit dem Erhitzen so lange fortgefahren, bis sich nicht nur alles Molybdän als rothes Chlormolybdän, sondern auch alles Eisen als Eisenchlorid verflüchtigt hatte. Da letzteres sich in sehr grofser

Menge erzeugt, und ein sehr voluminöses Haufwerk bildet, so würde, wenn der Apparat nur mit einer Kugel versehen wäre, die Röhre bei *g* sich verstopfen, was aber vermieden wird, wenn hinter der Glaskugel *e* noch eine oder zwei Kugeln angebracht sind, und diese durch nicht zu enge Röhren verbunden werden. In der Kugel *e* bleiben, aufser etwas Kohle, die Chloride von Kupfer, Nickel und Kobalt zurück, während die Chlorverbindungen des Eisens und Molybdäns, so wie auch etwas Chlorschwefel und Chlorphosphor abdestilliren, und theils in den folgenden Kugeln und der Röhre *g* sich absetzen, theils von dem chlorhaltigen Wasser der Flaschen *f* und *h* aufgelöst werden. Das Molybdän ist in dieser Auflösung als Molybdänsäure enthalten, und kann vom Eisenchlorid entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Schwefelammonium getrennt werden.

Trennung der Molybdänsäure von den Erden. — Sie geschieht unstreitig am besten durchs Schmelzen der Verbindungen mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron. Die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, lässt die Erde mit Kohlensäure verbunden ungelöst zurück, während die Molybdänsäure, mit Alkali verbunden, aufgelöst wird, und aus dieser Auflösung nach Neutralisation derselben mit Salpetersäure durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung gefällt werden kann.

Man kann gewiss auch die molybdänsaure Verbindung im fein zerriebenen Zustande durchs Digeriren mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali zerlegen, aber besser ist es immer, durchs Schmelzen die vollständige Zersetzung zu bewirken.

Trennung der Molybdänsäure von den Alkalien. — Die molybdänsauren Alkalien sind im Wasser auflöslich; die sauren Verbindungen jedoch oft sehr schwer löslich. Man kann daher unmittelbar die Auflösung durch eine salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung fällen, und aus dem Niederschlage die Menge der Molybdänsäure bestimmen. War in der Auflösung noch kohlensaures Alkali, so muss eine Neutralisation mit Salpetersäure vorhergehen. Zu der vom molybdänsauren Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit setzt man Schwefelsäure und concentrirt dieselbe durch Abdampfen. Es scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul aus, das sich beim Eintrocknen der Flüssigkeit in gelbes basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Die trockene Masse wird so behandelt, wie

oben S. 351 bei der Trennung der Alkalien von der Wolframsäure angegeben worden ist.

Man kann die Verbindungen der Molybdänsäure mit den Alkalien auch durch Chlorammonium zerlegen. Man mengt diese Verbindungen im trockenen Zustande mit einem Ueberschusse des ammoniakalischen Salzes und glüht sie damit. Wenn die Molybdänsäure als saures Salz mit dem Alkali verbunden ist, so schmilzt die Masse nicht; die Säure verwandelt sich aber in Molybdänoxyd. Man mengt mit neuen Quantitäten von Chlorammonium und glüht von Neuem so lange, bis nach dem Glühen keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Die geglühte Masse wird mit Wasser behandelt, wobei Molybdänoxyd ungelöst zurückbleibt, das auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei 100° C. getrocknet werden muss. — Die vom Molybdänoxyd getrennte Flüssigkeit enthält das Alkali als alkalisches Chlormetall. Man erhält dasselbe durch Abdampfen, oder setzt zu der Auflösung Schwefelsäure, um das Alkali als schwefelsaures Salz zu erhalten. — Diese Methode, welche genaue Resultate giebt, kann besonders dann angewandt werden, wenn die Verbindung im Wasser sehr schwer löslich ist.

---

# XLV. Vanadin.

**Bestimmung des Vanadins und der Oxyde desselben.** — In den Oxyden des Vanadins, sowohl in dem Vanadinoxyd als auch in der Vanadinsäure und in den Verbindungen beider im trockenen Zustande, bestimmt man, nach Berzelius, die Menge des Vanadins auf die Weise, dass man dieselben durch Glühen in Wasserstoffgas zu Vanadinsuboxyd reducirt; aus der Menge desselben berechnet man die des Vanadins.

Da es schwer ist, das Vanadin aus den Auflösungen der vanadinichtsauren Salze so niederzuschlagen, dass sein Gewicht bestimmt werden kann, so kann man, nach Berzelius, zur Abscheidung der vanadinichten Säure die Unlöslichkeit vieler vanadinichtsauren Salze, namentlich der Verbindung mit Quecksilberoxyd benutzen. Zu dem Ende vermischt man die Auflösung eines vanadinichtsauren Salzes mit einer Quecksilberchloridauflösung und setzt alsdann Ammoniak hinzu. Der entstehende Niederschlag besteht aus einem Gemenge von vanadinichtsaurem Quecksilber-

oxyd und aus Quecksilberchlorid-Amid. Beim Erhitzen in einem Platintiegel bleibt Vanadinsäure, etwas Quecksilberoxyd enthaltend, zurück. Man trennt beide, indem man die Säure in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auflöst.

Ist Vanadinsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so kann die Menge derselben durch Abdampfen erhalten werden. Sind in der Auflösung flüchtige Säuren, oder auch Ammoniak, so verflüchtigen sich diese beim Glühen der abgedampften Masse an der Luft; die Vanadinsäure bleibt zurück und kann ihrer Menge nach bestimmt werden. Es ist aber nöthig, dass man hierbei im Anfange eine sehr geringe, nicht bis zum Glühen gehende Hitze giebt, und die Masse umrührt, wenn Ammoniak darin ist, weil sonst etwas Vanadinsäure zu Vanadinoxyd reducirt wird.

In Auflösungen kann man die Vanadinsäure von mehreren Säuren und anderen Substanzen auf die Weise trennen, dass man sie mit Ammoniak verbindet, den Ueberschuss des Ammoniaks verdampft, und dann zu der Auflösung eine gesättigte Auflösung von Chlorammonium setzt, in welcher das vanadinsaure Ammoniak unlöslich ist. Man wäscht dieses zuerst mit einer Auflösung von Chlorammonium aus, und darauf zur Entfernung des Chlorammoniums mit Weingeist. Durch vorsichtiges Erhitzen beim Zutritt der Luft wird das Salz in Vanadinsäure verwandelt.

Trennung der Vanadinsäure von Metalloxyden. — Die Trennung der Vanadinsäure von den Oxyden, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelammonium unlöslich sind, könnte durch dieses Reagens auf die Weise geschehen, wie die Trennung der Säuren des Antimons, der Wolfram- und Molybdänsäure, so wie anderer Oxyde, die saurer Natur sind, von jenen Oxyden. Das im überschüssigen Schwefelammonium aufgelöste und durch eine Säure gefällte Schwefelvanadin müsste dann beim Zutritt der Luft so lange geröstet werden, bis es sich vollständig in Vanadinsäure verwandelt hätte.

Auch durch Schmelzen mancher vanadinsauren Metalloxyde mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel würden sich dieselben zerlegen lassen.

In sauren Auflösungen kann die vanadinichte Säure und die Vanadinsäure von den Metalloxyden, welche sich aus denselben durch Schwefelwasserstoffgas als unlösliche Schwefelmetalle niederschlagen lassen, hierdurch von denselben getrennt werden. Die Säuren des Vanadins werden in hinreichend sauren Auflösun-

gen nicht durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die Vanadinsäure wird nur dadurch zu vanadinichter Säure reducirt.

Unstreitig können mehrere vanadinsaure Metalloxyde auch durch Schmelzen mit einem kohlensauren Alkali zerlegt werden. Durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser löst sich vanadinsaures Alkali auf, während die Metalloxyde ungelöst zurückbleiben, wenn sie in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali unlöslich sind.

Trennung der Vanadinsäure vom Bleioxyd. — Das Bleioxyd, das mit der Vanadinsäure verbunden in der Natur vorkommt, kann von derselben, nach Berzelius, nicht durch Kochen mit einem kohlensauren Alkali getrennt werden. Ist daher Arseniksäure oder Phosphorsäure zugleich noch mit dem Bleioxyd verbunden, so können diese vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron vom vanadinsauren Bleioxyd getrennt werden, indem man dieselbe mit der fein gepulverten Verbindung kocht und mehrere Male damit bis zur Trockniss abdampft. Wasser löst dann, neben überschüssigem kohlensauren Natron, phosphorsaures und arseniksaures Natron auf, während vanadinsaures und kohlensaures Bleioxyd ungelöst zurückbleiben. Auch wenn die Verbindung Chlorblei enthält, so löst das Wasser dann Chlornatrium auf.

Auch die Schwefelsäure kann die Vanadinsäure nicht vollständig vom Bleioxyd trennen, selbst wenn die Verbindung vorher in verdünnter Salpetersäure aufgelöst worden war. Die vollständige Trennung wird erst auf die Weise bewirkt, dass man die Verbindung der Vanadinsäure mit dem Bleioxyd mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt. Nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt dann schwefelsaures Bleioxyd ungelöst zurück, während vanadinsaures und überschüssiges zweifach-schwefelsaures Kali aufgelöst werden.

Enthält das vanadinsaure Bleioxyd noch Chlorblei, so löst man die Verbindung in verdünnter Salpetersäure auf, und fällt aus der Auflösung durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Chlorsilber, dessen Menge man bestimmt. Nach dem Filtriren wird der Ueberschuss des hinzugesetzten Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, sodann die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, mit Schwefelsäure gemengt und erhitzt, damit alle Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure verjagt werde, worauf man schwefelsaures Kali hinzusetzt, die Masse

in einem Platintiegel schmelzt, und die geschmolzene Masse so behandelt, wie es so eben angegeben wurde.

Trennung der Vanadinsäure von der Baryterde. — Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nicht dadurch trennen, dass man die Verbindung mit Schwefelsäure behandelt, selbst, wenn man Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, oder die Vanadinsäure durch Alkohol zersetzt. In allen Fällen erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die nach dem Glühen gelb ist und Vanadinsäure enthält.

Man kann die Baryterde von der Vanadinsäure nur auf die Weise trennen, wie auch das Bleioxyd von derselben geschieden wird, nämlich durch Schmelzen der Verbindung mit zweifach-schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel, und Behandlung der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser, wobei reine schwefelsaure Baryterde zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure von den feuerbeständigen Alkalien. — Diese Trennung ist schwer; man kann beinahe auf keine Weise das Alkali so von der Vanadinsäure trennen, dass es ganz frei davon ist. Berzelius empfiehlt, das vanadinsaure Salz in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, die Auflösung mit etwas Zucker so lange zu digeriren, bis sie blau wird und sich die Vanadinsäure in Vanadinoxyd verwandelt hat, dieses dann mit Ammoniak zu fällen und den Niederschlag von vanadinichtsaurem Ammoniak mit Wasser zu waschen, zu welchem man etwas Ammoniak gesetzt hat, worin derselbe unauflöslich ist. Indessen erhält man doch eine Spur von Vanadin in der abfiltrirten Flüssigkeit. Diese wird abgedampft und die abgedampfte Masse bis zur Verjagung des Chlorammoniums geglüht, worauf das Alkali als Chlormetall zurückbleibt.

Besser ist es vielleicht, auf die oben S. 361 beschriebene Weise vor dem Zusetzen des Ammoniaks Quecksilberchlorid zur Flüssigkeit zu setzen, und dann so zu verfahren, wie dort angegeben ist.

Es wäre auch möglich, die Vanadinsäure von den Alkalien auf die S. 362 angeführte Weise als vanadinsaures Ammoniak zu trennen, das mit einer Auflösung von Chlorammonium ausgewaschen wird.

Die beste Methode der Trennung der Vanadinsäure von den Alkalien möchte aber wohl die sein, aus der Auflösung die Vanadinsäure als vanadinsaures Quecksilberoxydul durch

salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung zu fällen, und dabei so zu verfahren, wie bei der Trennung der Wolframsäure von den Alkalien (S. 351). Diese Methode ist indessen noch nicht geprüft worden.

---

# XLVI. Chrom.

Bestimmung des Chromoxyds. — Ist in einer Auflösung das Chrom als Chromoxyd enthalten, so schlägt man es daraus am besten durch Ammoniak nieder. Es wird dadurch als Hydrat gefällt; man wäscht dieses, trocknet, glüht und wägt es. Beim Glühen des Chromoxyds muss man einige Vorsicht anwenden; denn wird es bis zu einem gewissen Grade erhitzt, so zeigt es eine plötzliche Feuererscheinung, wobei durch Spritzen etwas verloren gehen kann, wenn die Menge des Oxyds bedeutend ist. Es ist daher nöthig, das Chromoxyd in einem Platintiegel, der mit einem Deckel gut verschlossen ist, zu glühen. Durchs Glühen wird das Oxyd in Säuren unauflöslich. — Es ist nothwendig, bei der Fällung einen grofsen Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden, weil in diesem das Chromoxyd etwas auflöslich ist, und vor dem Filtriren das Ganze längere Zeit zu erwärmen; denn erst nach längerem Erwärmen schlägt sich das Chromoxyd ganz vollständig nieder. Versäumt man diese Vorsicht, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit noch deutliche Spuren von Chromoxyd, und ist durch dieselben noch schwach gefärbt. — Das Ammoniak fällt auf diese Weise das Chromoxyd vollständig aus seinen Auflösungen, sowohl aus den grünen als aus den blauvioletten.

Bestimmung der Chromsäure. — Ist in einer Flüssigkeit das Chrom als Chromsäure enthalten, so kann man, wenn die Auflösung neutral ist, eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, oder wenn sie etwas sauer ist, von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzen, wodurch chromsaure Baryterde, oder chromsaures Bleioxyd, von denen letzteres in sehr verdünnten sauren Auflösungen unauflöslich ist, gefällt wird. Aus dem Gewichte der geglühten Niederschläge berechnet man die Menge der Chromsäure.

Besonders zu empfehlen ist aber die Methode, die Fällung

durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem vorher die Auflösung durch Salpetersäure neutralisirt worden ist, zu bewirken. Der rothe Niederschlag ist etwas voluminös; durchs Stehen schwindet er nicht besonders. Er muss mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen wird er in einem Platintiegel geglüht, wodurch Chromoxyd von schön grüner Farbe zurückbleibt, aus dessen Menge man die der Chromsäure berechnet.

Man kann auch die Menge der Chromsäure in einer Auflösung bestimmen, wenn man in derselben die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt, und aus dem Gewichte desselben die Menge der Chromsäure berechnet. Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure. Die Chromsäure enthaltende Flüssigkeit wird, wenn sie verdünnt ist, etwas concentrirt und mit einem Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure versetzt; beim Kochen verwandelt sie sich dann in Chromoxyd, das in der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Chlor wird hierbei frei und entweicht. Dies geschieht aber aufserordentlich langsam und unvollständig. Die Reduction wird indessen sehr beschleunigt, und geschieht vollständig, wenn man Alkohol hinzusetzt, weshalb man denselben immer anwenden muss. Bei Anwendung von Alkohol entwickelt sich Chloräther. Man verdampft den hinzugesetzten Alkohol bei gelinder Hitze, und fällt dann das Chromoxyd durch Ammoniak.

Man kann auch durch eine Chromsäure enthaltende Flüssigkeit, um in ihr die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln, Schwefelwasserstoffgas streichen lassen; das Chromoxyd bleibt aufgelöst, wenn zu der Flüssigkeit eine freie Säure hinzugesetzt worden ist. Es bildet sich hierbei Schwefelsäure, und es scheidet sich eine geringe Menge von Schwefel aus, den man abfiltrirt, nachdem man durch Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff verjagt hat. Darauf fällt man aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Chromoxyd durch Ammoniak. — Die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd vermittelst Schwefelwasserstoffgas ist dann besonders anwendbar, wenn die chromsaure Flüssigkeit sehr verdünnt ist. Es ist nöthig, die Flüssigkeit, nachdem man Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe hat durchströmen lassen, und sie damit vollständig gesättigt hat, etwas zu erwär-

men, oder längere Zeit stehen zu lassen, wodurch sich der Schwefel gut abscheidet.

Das Zusetzen einer freien Säure zu einer chromsauren Flüssigkeit, wenn in derselben, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt werden soll, ist durchaus nothwendig. Selbst eine Auflösung von reiner Chromsäure in Wasser wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht vollständig zu Chromoxyd reducirt; dies geschieht aber sehr leicht, wenn vorher Chlorwasserstoffsäure, oder eine andere Säure hinzugefügt worden war.

Nach Vohl (Liebig's Ann. Bd. 63. S. 398) kann die Chromsäure vermittelst der Oxalsäure quantitativ bestimmt werden. Sie wird durch die Oxalsäure zu Chromoxyd reducirt, während die Oxalsäure sich zu Kohlensäure oxydirt. Aus dem Gewichte der entstandenen Kohlensäure berechnet man die Menge der Chromsäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure kann man sich des Apparates und der Methode bedienen, die von Fresenius und Will für die Untersuchung des Braunsteins zuerst angegeben worden sind (S. 85). Ist in einer Substanz blofs die Menge des Chroms zu bestimmen, so kann man jedes beliebige oxalsaure Salz dazu anwenden; will man jedoch auch die Alkalien in der zurückbleibenden Flüssigkeit bestimmen, so wendet man oxalsaures Ammoniak oder oxalsaure Baryterde an. Sehr einfach ist die Untersuchung, wenn man das Chrom als Säure in einer Verbindung hat; man wendet alsdann das Salz gerade so an, wie es ist, und verfährt dabei eben so wie bei der Analyse des Braunsteins. — Minder einfach ist aber die Bestimmung, wenn man ein Chromoxydsalz zur Untersuchung hat. In diesem Falle muss man das Chromoxyd in Chromsäure verwandeln, und dies geschieht am zweckmäfsigsten auf folgende Weise: Man löst das zu untersuchende Oxydsalz in Wasser auf, und setzt so viel von einer Auflösung von Kalihydrat hinzu, bis sich alles Chromoxydhydrat wieder gelöst hat; alsdann leitet man, indem man gleichzeitig die Lösung kalt erhält, so lange Chlorgas in dieselbe, bis die grüne Farbe sich in eine gelbrothe verwandelt hat. Man setzt darauf zu dieser Flüssigkeit Kalilösung im Ueberschuss, dampft ab und glüht das Abgedampfte schwach im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird zersetzt, und die geglühte Masse besteht aus chromsaurem Kali und Chlorkalium. Man löst diese auf, setzt Quecksilberoxyd hinzu, um das Freiwerden von Chlor oder von Chlorwasserstoffsäure zu verhin-

dern. Es bildet sich hierbei Quecksilberchlorid, welches durch die hinzugefügte Schwefelsäure nicht zersetzt wird. Man verfährt dann wie bei den chromsauren Salzen, und berechnet aus der Menge der davon gegangenen Kohlensäure die Menge des Chromoxyds.

Von anderen Substanzen lässt sich das Chromoxyd und die Chromsäure oft nur mit einigen Schwierigkeiten trennen, da beide weder durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren, noch durch Schwefelammonium aus neutralen Auflösungen als Schwefelchrom niedergeschlagen werden können.

Trennung der Chromsäure von der Wolframsäure und Molybdänsäure. — Diese Säuren können auf verschiedene Weise getrennt werden. Sind sie mit einem Alkali verbunden, so wird die concentrirte Auflösung der Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es wird dadurch besonders Wolframsäure ausgefällt. Ohne dieselbe zu filtriren, erhitzt man das Ganze in einem Kolben oder in einer geräumigen Porcellanschale, und setzt dann kleine Mengen von Alkohol hinzu, wodurch vorzüglich die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird, welches aufgelöst bleibt. Man fügt darauf Ammoniak hinzu, wodurch Chromoxyd gefällt wird, während die gefällte Wolframsäure sich auflöst, auch wenn sie wie die Molybdänsäure durch die Einwirkung des Alkohols etwas zu blauem Oxyde reducirt worden ist. Man erhitzt dann noch das Ganze einige Zeit, damit das Chromoxyd vollständig abgeschieden werde.

Eine andere Methode ist folgende. Sind die Säuren an ein Alkali gebunden, so wird durch die Auflösung der Verbindung so lange Schwefelwasserstoffgas geleitet, bis die metallischen Säuren, die Chromsäure ausgenommen, sich in Schwefelmetalle verwandelt, und Schwefelsalze gebildet haben. Ist die Menge des Alkali's nicht bedeutend gewesen, so setzt man eine Auflösung von Schwefelkalium oder Schwefelammonium hinzu. Man erhitzt oder kocht das Ganze, damit das aus der Chromsäure reducirte Chromoxyd sich vollständig absondere, und filtrirt sodann. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge des Molybdäns und des Wolframs als Schwefelmetalle im alkalischen Schwefelmetall aufgelöst.

Man kann auch, und dies scheint besser zu sein, die Auflösung der alkalischen Salze der metallischen Säuren auf die oben erwähnte Weise mit Chlorwasserstoffsäure und etwas Alkohol erhitzen, um die Chromsäure in Chromoxyd zu verwandeln.

Man dampft die Auflösung so lange ab, bis aller Alkohol und Chloräther sich verflüchtigt haben, sättigt die Auflösung mit Ammoniak, fügt darauf Schwefelammonium hinzu, und erhitzt. Das gefällte Chromoxyd wird filtrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Schwefelmetalle des Molybdäns und Wolframs in Schwefelammonium gelöst.

Sind die Säuren an Metalloxyde gebunden, so müssen diese zuerst abgeschieden werden, was gewöhnlich am besten durchs Schmelzen mit einem kohlensauren Alkali geschieht.

Trennung der Chromsäure von der Vanadinsäure. — Beide Säuren können, wenn man sie in Oxydsalze auf die Weise verwandelt hat, wie es so eben bei der Trennung der Chromsäure von der Molybdän- und Wolframsäure gezeigt worden ist, vermittelst Schwefelammonium getrennt werden, durch welches das Vanadin als Schwefelvanadin aufgelöst wird, und das Chromoxyd ungelöst zurückbleibt. Man erhitzt das Ganze, um das letztere vollständig auszuscheiden. Das Schwefelvanadin kann dann aus der Auflösung in Schwefelammonium durch eine verdünnte Säure gefällt werden.

Eine andere Methode ist anzuwenden, wenn beide Säuren mit Alkalien zu neutralen Salzen verbunden sind. Man setzt zu der concentrirten Auflösung dieser Salze Chlorammonium bis zur vollständigen Sättigung, wodurch vanadinsaures Ammoniak gefällt wird, das mit einer gesättigten Auflösung von Chlorammonium ausgewaschen wird. Das chromsaure Alkali bleibt in der Auflösung.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinns, des Goldes, des Platins, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Das Chromoxyd und die Chromsäure können von den Oxyden, die aus einer sauren Auflösung sich durch Schwefelwasserstoffgas fällen lassen, leicht getrennt werden. Das Chromoxyd erleidet durch Schwefelwasserstoffgas keine Einwirkung, und die Chromsäure wird durch dasselbe in Chromoxyd verwandelt, welches in der sauren Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist in letzterem Falle nicht gut möglich, die Menge der in der Auflösung enthaltenen Metalloxyde aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelmetalle zu berechnen, da letztere wegen der Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, mit freiem Schwefel gemengt, gefällt werden.

Vom Bleioxyd kann das Chromoxyd auch noch auf die Weise sehr gut getrennt werden, dass man beide Oxyde durch Chlorwasserstoffsäure in Chlormetalle verwandelt, und diese dann mit Alkohol behandelt. Das Chlorblei bleibt von starkem Alkohol ungelöst, während das Chromchlorid sich darin auflöst, und aus dieser Auflösung durch Ammoniak als Chromoxyd niedergeschlagen werden kann, nachdem der Alkohol durch gelindes Erwärmen verjagt worden ist.

Ist Bleioxyd mit einer sehr geringen Menge von Chromoxyd verbunden, so kann die Trennung beider auch dadurch bewerkstelligt werden, dass man die Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; das Ganze muss so lange bei gelinder Hitze abgedampft werden, bis die Schwefelsäure sich mit beiden Oxyden verbunden, das schwefelsaure Bleioxyd sich ausgeschieden, und das schwefelsaure Chromoxyd sich aufgelöst hat. Man setzt nun Alkohol hinzu, in welchem das schwefelsaure Bleioxyd vollständig unlöslich ist, das schwefelsaure Chromoxyd aber sich auflösen kann, besonders wenn die Menge desselben nicht sehr bedeutend ist. Das schwefelsaure Bleioxyd wird mit Alkohol ausgesüfst, und aus der alkoholischen Auflösung, nach Zusatz von Wasser und Abdampfung der gröfsten Menge des Alkohols, das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt. — Diese Methode gelingt indessen nicht, wenn das schwefelsaure Chromoxyd zu stark erhitzt, oder gar bis zum anfangenden Glühen gebracht worden war. Es ist dann in Alkohol unlöslich geworden, und selbst vom Wasser wird es nicht aufgelöst.

Ist Chromsäure mit Bleioxyd verbunden, so erwärmt man die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und starkem Alkohol, wodurch die Chromsäure, unter Entwicklung von Chloräther, in Chromoxyd verwandelt wird; dieses bleibt in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, während das entstehende Chlorblei sich in der spirituösen Flüssigkeit nicht auflöst. Man filtrirt das Chlorblei auf einem gewogenen Filtrum und süfst es mit starkem Alkohol aus; darauf wird es getrocknet und nach dem Trocknen gewogen. Aus dem Gewichte desselben berechnet man dann die Menge des Bleioxyds. Man kann auch das Chlorblei in schwefelsaures Bleioxyd verwandeln, und so die Menge des Bleioxyds bestimmen.

Auf diese Weise wird sowohl das chromsaure Bleioxyd, welches im Handel vorkommt, als auch das, welches sich in der

Natur, unter dem Namen Rothbleierz findet, sehr leicht untersucht. Bei der Analyse des im Handel vorkommenden chromsauren Bleioxyds bleiben bei dieser Behandlung die mit demselben gemengt gewesenen Stoffe, wie schwefelsaure Kalkerde und schwefelsaure Baryterde, mit dem Chlorblei ungelöst zurück. Bei der Analyse des Rothbleierzes ist es nöthig, die Verbindung vorher fein zu schlämmen, weil sie sonst nicht vollständig, oder erst nach längerer Einwirkung, durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird.

Silberoxyd kann in sauren Auflösungen, aufser durch Behandlung derselben mit Schwefelwasserstoffgas, besser noch durch Chlorwasserstoffsäure von den Oxyden des Chroms getrennt werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Oxyden des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans. — Die Trennung des Chromoxyds von diesen Oxyden geschieht, wenn die Verbindungen in Säuren auflöslich sind, unstreitig am besten durch kohlensaure Baryterde. Nachdem man nämlich zur Auflösung einen Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde hinzugefügt hat, lässt man das Ganze längere Zeit unter öfterem Umrühren in der Kälte stehen, bis das Chromoxyd gefällt ist, was freilich etwas langsam aber doch vollständig geschieht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgesüfst, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure abgeschieden, und das Chromoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. — Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Oxyde, nachdem man vorher die Baryterde durch Schwefelsäure entfernt hat. — Auch in schwefelsauren Auflösungen kann auf diese Weise die Trennung des Chromoxyds von den oben genannten Oxyden bewirkt werden; es bleibt dann bei der Auflösung des Chromoxyds in Chlorwasserstoffsäure schwefelsaure Baryterde ungelöst zurück, welche aber durch Erhitzen der sauren Auflösung, und durch Auswaschen vollständig von allem Chromoxyd getrennt werden kann.

Wenn Eisen vorhanden ist, so kann man dasselbe nur dann auf diese Weise vom Chromoxyde trennen, wenn es als Oxydul mit demselben verbunden ist. Ist in einer Auflösung aber Chromoxyd gemeinschaftlich mit Eisenoxyd aufgelöst, so lässt man durch dieselbe, nachdem sie durch Chlorwasserstoffsäure

sauer gemacht worden, Schwefelwasserstoffgas streichen, bis sie damit gesättigt ist, wodurch sich das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt. Man erhitzt möglichst beim Ausschluss der Luft, so lange bis aller Schwefelwasserstoff vollständig verjagt worden ist. Um dabei den Zutritt der atmosphärischen Luft ganz zu vermeiden, damit durch dieselbe nicht eine theilweise Oxydation des Oxyduls zu Oxyd stattfinden könne, leitet man während des Erhitzens Kohlensäuregas durch die Auflösung, wodurch auch schneller noch als durch die Wasserdämpfe der aufgelöste Schwefelwasserstoff verjagt wird. Man fährt mit dem Durchleiten des Kohlensäuregases so lange fort, bis die Auflösung vollständig erkaltet ist, worauf man sie mit kohlensaurer Baryterde behandelt.

Die meisten von diesen Oxyden, namentlich das Eisenoxyd und Eisenoxydul, kann man auch auf eine ähnliche Weise vom Chromoxyd trennen, wie die Zirconerde und die Titansäure von den Eisenoxyden getrennt werden (S. 111 und S. 319). Man setzt nämlich zu der Auflösung eine hinreichende Menge Weinsteinsäure, wodurch man verhindert, dass bei der Uebersättigung mit Ammoniak sich weder Chromoxyd, noch die Oxyde des Eisens niederschlagen. Darauf versetzt man die klare ammoniakalische Flüssigkeit mit Schwefelammonium, wodurch Schwefeleisen gefällt wird, während das Chromoxyd sich durch das Schwefelammonium nicht verändert und aufgelöst bleibt. Das Schwefeleisen lässt man an einem etwas erwärmten Orte sich vollständig senken, filtrirt es dann, und süfst es mit Wasser aus, zu welchem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist. Nach dem Aussüfsen verwandelt man es auf die Weise, wie es S. 101 gezeigt worden ist, in Eisenoxyd.

In der vom Schwefeleisen abfiltrirten Flüssigkeit wird nun das Chromoxyd bestimmt, was nur auf die Weise geschehen kann, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft, und die trockene Masse in einer tarirten Platinschale so lange beim Zutritt der Luft glüht, bis blofs das Chromoxyd zurückgeblieben ist. Man bewirkt dies, wie schon S. 112 gezeigt worden ist, am besten, wenn man die Platinschale in die Muffel eines Probierofens setzt, weil bei einer andern Hitze es schwer ist, die Kohle der Weinsteinsäure vollständig zu verbrennen. War die Weinsteinsäure rein, so ist es auch das erhaltene Chromoxyd; war sie aber durch Kalkerde verunreinigt, was bei der im Handel vorkommenden Weinsteinsäure bisweilen der Fall ist, so

ist die ganze Menge dieser Erde bei dem Chromoxyde zurückgeblieben.

Diese Methode ist aber wohl nur in sehr wenigen Fällen der Trennung des Chromoxyds vermittelst kohlensaurer Baryterde vorzuziehen. Sie ist auch bei grofsen Mengen von Chromoxyd deshalb nicht gut ausführbar, weil dasselbe eine sehr bedeutende Menge von Weinsteinsäure erfordert, um durch Ammoniak unfällbar zu werden.

Es können auf eine noch andere Weise Eisenoxyd und Eisenoxydul, so wie auch andere Metalloxyde, welche in einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron sich nicht auflösen, vom Chromoxyde getrennt werden. Man schmelzt nämlich die Verbindung dieser Oxyde mit einem Uebermaafse von kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel. Das Chromoxyd wird dann eben so, wie die Oxyde des Mangans, durch den Zutritt der Luft höher oxydirt, und es bildet sich chromsaures Kali. Wenn der Tiegel erkaltet ist, behandelt man die geglühte Masse mit Wasser, worin das chromsaure Kali, so wie das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Kali sich auflösen, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und auf einem Filtrum gesammelt wird. Wenn nur Eisenoxydul in der Verbindung vorhanden war, so oxydirt sich dasselbe während des Schmelzens und bleibt als Eisenoxydul ungelöst zurück. Die abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man durch Salpetersäure und fällt die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul, oder man übersättigt diese abfiltrirte Flüssigkeit vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, und kocht sie, nach einem Zusatze von Alkohol, so lange, bis die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ist; dies fällt man dann durch Ammoniak. — Das Eisenoxyd wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und aus der Auflösung ebenfalls durch Ammoniak gefällt.

In den wenigsten Fällen indessen und nur bei sehr geringen Mengen von Chromoxyd wird durch Glühen mit kohlensaurem Alkali die Verbindung des Chromoxyds gehörig zersetzt; gewöhnlich wird nur ein sehr kleiner Theil in Chromsäure verwandelt. Die Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure geschieht weit leichter, wenn man die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und Kalihydrat schmelzt. Am sichersten und vollständigsten indessen oxydirt sich das Chromoxyd in den meisten Fällen, wenn die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange

geschmolzen wird, bis der gröfste Theil des letzteren zersetzt ist. Es kann dies in einem Platintiegel geschehen. Derselbe wird nicht angegriffen, wenn man eben so viel oder etwas mehr kohlensaures Alkali als salpetersaures angewandt hat. Man schmelzt so lange, bis das Steigen und Schäumen aufgehört hat und die Masse ruhig fliefst. Der Tiegel muss, wegen des Steigens, geräumig sein. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und verfährt dann wie es so eben gezeigt worden ist.

Es ist besser salpetersaures Kali als chlorsaures Kali anzuwenden. Letzteres wird zu schnell durch die Hitze zersetzt, um das Chromoxyd vollständig zu Chromsäure zu oxydiren, selbst wenn man es nach und nach während des Glühens auf die geschmolzene Masse bringt.

Verbindungen des Chromoxyds mit den Oxyden des Kobalts, des Nickels und des Zinks können eben so zersetzt werden. Die Zersetzung geschieht um so vollständiger, je feiner gepulvert die angewandte Verbindung war.

Die Verbindung aus Chromoxyd mit Eisenoxydul indessen, welche in der Natur unter dem Namen von Chromeisenstein vorkommt, ist so schwer zersetzbar, dass sie, selbst im sehr fein geschlämmten Zustande, fast gar nicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt wird. Selbst wenn man eine Mengung von kohlensaurem Alkali mit Kalihydrat oder salpetersaurem Alkali zum Schmelzen anwendet, muss das Schmelzen lange fortgesetzt werden, ehe eine sehr bedeutende Menge des Chromeisensteins zersetzt wird. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, wodurch das entstandene chromsaure Kali und das überschüssige kohlensaure Alkali und das Kalihydrat, so wie das noch nicht zersetzte salpetersaure Kali und das entstandene salpetrichtsaure Kali aufgelöst werden. Das ungelöst zurückbleibende, durch Filtration getrennte Eisenoxyd löst man, nachdem es ausgesüfst worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf; es enthält gewöhnlich noch eine gewisse Menge von nicht zerlegtem Chromeisenstein, selbst wenn das Schmelzen sehr lange fortgesetzt worden war; diese bleibt bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zurück. Man filtrirt diese Quantität der unzersetzten Verbindung von der Auflösung des Eisenoxyds ab, bestimmt darauf ihr Gewicht, und zieht dieses von dem der ganzen angewandten Menge von Chromeisenstein ab. Das Eisenoxyd schlägt man durch Ammoniak nieder, und bestimmt die Quantität desselben; aus der Auf-

lösung des chromsauren Kali's fällt man nach Neutralisation mit Salpetersäure die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul oder man reducirt die Chromsäure zu Chromoxyd, und fällt dies durch Ammoniak.

Enthält der Chromeisenstein Thonerde, was sehr häufig der Fall ist, so befindet sich diese in der Auflösung des chromsauren Kali's, wenn zum Schmelzen Kalihydrat zur geschmolzenen Masse gesetzt worden ist. Man trennt die Thonerde nach der Methode, die unten angegeben werden wird.

Das im Chromeisenstein befindliche oxydirte Eisen kann durch Wasserstoffgas nicht reducirt werden, selbst wenn er dabei sehr stark erhitzt wird. Es ist daher nicht möglich, auf die Weise, wie es S. 120 gezeigt worden ist, mit Bestimmtheit die Oxydationsstufe des Eisens im Chromeisenstein zu erkennen.

Der fein gepulverte Chromeisenstein kann durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali im Platintiegel vollständig zerlegt werden. Wenn man aber die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt das Chromoxyd in Verbindung mit Schwefelsäure und Kali in einem Zustande zurück, in welchem es nicht nur in Wasser, sondern auch in Säuren und in alkalischen Auflösungen unlöslich ist (Bd. I. S. 350). Die Verbindung enthält zugleich noch Eisenoxyd. Man muss sie mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali schmelzen, wenn man sie zersetzen will. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dasselbe chromsaures Alkali auf, während Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. — Diese Methode hat daher keine Vortheile vor dem unmittelbaren Schmelzen des Chromeisensteins mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali, obgleich nicht zu läugnen ist, dass der Chromeisenstein leichter durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, als mit jenem Gemenge zersetzt wird.

Man kann auch, nach Abich, den Chromeisenstein vollständig zersetzen, wenn man ihn mit der vierfachen Menge von kohlensaurer Baryterde in einem Platintiegel der stärksten Hitze aussetzt.

Ist Chromsäure mit den eben genannten Oxyden verbunden, so wird die Verbindung mit kohlensaurem Alkali geschmolzen. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleiben die Oxyde ungelöst, während chromsaures und überschüssiges kohlensaures Alkali aufgelöst werden.

Trennung des Chromoxyds und der Chrom-

säure von der Thonerde. — Von der Thonerde trennt man häufig das Chromoxyd durch eine Auflösung von Kalihydrat, welche die Thonerde auflöst und das Chromoxyd ungelöst zurücklässt. Es ist aber hierbei durchaus nöthig, beide Substanzen mit der Auflösung von Kali so lange zu kochen, bis das Chromoxyd, welches sich in einem Ueberschuss des Kali's in der Kälte aufgelöst hat, sich vollständig wieder niederschlägt. Aus der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit erhält man die Thonerde durch Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure und durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak oder mit Schwefelammonium. — Das gefällte Chromoxydhydrat enthält, wenn es gut ausgewaschen worden ist, kein Kali oder nur unwägbare Spuren davon, aber durch das lange Kochen ist eine geringe Menge des Oxyds zu Chromsäure oxydirt worden, welche sich namentlich im Waschwasser findet. Hat man die Thonerde aus der sauer gemachten Auflösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt, so findet sich die geringe Menge der Chromsäure in der abfiltrirten Flüssigkeit.

Obgleich das gefällte Chromoxyd wohl ziemlich rein von Kali erhalten werden kann, so enthält es doch noch Thonerde, und daher darf diese Trennungsmethode nicht angewandt werden, wenn man nicht das Kochen mit Kalilösung mehrere Male wiederholen will, wie dies auch bei der Trennung der Thonerde vom Eisenoxyd nothwendig ist (S. 115). Es ist daher weit zweckmäfsiger, durch vorsichtiges Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali das Chromoxyd zu Chromsäure, die sich sicher von der Thonerde trennen lässt, zu oxydiren. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt und mit Salpetersäure übersättigt. Was sich von der geschmolzenen Masse nicht im Wasser auflöst, wird durch Salpetersäure gelöst.

Sind Chromsäure und Thonerde in einer sauren Flüssigkeit aufgelöst, so geschieht die Trennung durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Die gefällte Thonerde enthält nach dem vollständigen Auswaschen, keine Chromsäure. Wenn man zu viel kohlensaures Ammoniak hinzugefügt hat, so kann dadurch eine kleine Menge von Thonerde aufgelöst werden, die durchs Erhitzen der Flüssigkeit sich ausscheidet.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Talkerde. — Das Chromoxyd trennt man von der Talkerde, indem man beide mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Alkali und einem Zusatz von salpetersaurem Kali,

mengt und damit schmelzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich chromsaures Kali auf, während die Talkerde ungelöst zurückbleibt.

Diese Art der Trennung ist besonders bei festen Verbindungen anwendbar, die sich schwer in Säuren lösen. Sind aber Chromoxyd und Talkerde in einer Auflösung enthalten, so ist die beste Scheidung die vermittelst kohlensaurer Baryterde, welche in der Kälte das Chromoxyd, aber nicht die Talkerde fällt.

Ist Chromsäure mit Talkerde verbunden, so kann dieselbe aus der neutralen oder neutral gemachten Auflösung durch salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung geschieden werden, durch welche die Chromsäure gefällt wird, und die Talkerde aufgelöst bleibt. Diese Methode ist besser, als die Talkerde vor Abscheidung der Chromsäure, durch kohlensaures Kali oder durch phosphorsaures Natron mit einem Zusatze von Ammoniak zu fällen.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Ist das Chromoxyd mit diesen Erden in sauren Auflösungen enthalten, so kann dasselbe von ihnen nicht auf die Weise getrennt werden, wie man das Eisenoxyd von ihnen scheidet (S. 117). Fällt man aus der Auflösung das Chromoxyd durch Ammoniak, so enthält die Fällung, auch bei vorsichtiger Vermeidung des Zutritts der atmosphärischen Luft, eine nicht unbedeutende Menge der alkalischen Erde, welche verbunden mit Chromoxyd, und nicht als kohlensaure Erde, gefällt wird, denn die Fällung braust nicht mit Säuren.

Baryterde trennt man daher vom Chromoxyd aus Auflösungen vermittelst Schwefelsäure. Kalkerde hingegen kann man wohl, wenn sie mit einer sehr kleinen Menge von Chromoxyd verbunden ist, dadurch scheiden, dass man die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, und darauf Alkohol hinzufügt, wodurch schwefelsaure Kalkerde ungelöst bleibt, während das schwefelsaure Chromoxyd gelöst wird. Man muss sich indessen hüten, nach Behandlung mit Schwefelsäure die Masse zu stark zu erhitzen, oder gar die überschüssige Schwefelsäure vollständig zu verjagen, wodurch das schwefelsaure Chromoxyd nicht nur im Alkohol, den man hinzusetzt, unlöslich ist, sondern auch im Wasser. — Man kann bei Gegenwart von Chromoxyd, aus einer neutralen Auflösung die Kalkerde nicht vollständig durch die Auflösung eines neutralen oxalsauren Salzes fällen.

Ist hingegen Kalkerde mit einer gröfseren Menge von Chrom-

oxyd verbunden, so ist es weit besser, dass man die Verbindung mit dem Dreifachen ihres Gewichts mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmelzt. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Kalkerde als kohlensaure Kalkerde ungelöst zurücklässt, während sich chromsaures Alkali auflöst, in welcher Auflösung die Chromsäure als chromsaures Quecksilberoxydul niedergeschlagen oder zu Chromoxyd reducirt, und dieses durch Ammoniak gefällt werden kann.

Strontianerde kann vom Chromoxyd in Auflösungen durch Schwefelsäure, wie Baryterde vom Chromoxyd getrennt werden; besser indessen bewirkt man die Trennung auf die Weise, wie man die Kalkerde vom Chromoxyd scheidet.

Hat man eine feste Verbindung von Chromsäure mit einer von jenen Erden zu untersuchen, so schmelzt man sie mit kohlensaurem Alkali, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurücklässt. — Die Baryterde kann man in ihrer Verbindung mit Chromsäure von letzterer auch auf die Weise trennen, dass man die Verbindung im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandelt, wodurch die Chromsäure sich in Chromoxyd verwandelt, das in der Chlorwasserstoffsäure mit der Baryterde aufgelöst bleibt. Letztere wird aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Chromoxyd durch Ammoniak niederschlägt. Man kann auch diese Methode bei den Verbindungen der Chromsäure mit der Strontianerde und der Kalkerde anwenden, wenn, namentlich bei letzterer, die Menge des Alkohols so vermehrt wird, dass nach Hinzufügung von Schwefelsäure die schwefelsauren Erden ungelöst bleiben.

Es ist besonders zweckmäfsig, diese Methode anzuwenden, wenn Chromsäure und alkalische Erden in sauren Auflösungen enthalten sind.

Waren die chromsauren Erden mit schwefelsauren Erden verunreinigt oder verbunden, und behandelt man die Verbindung auf die so eben angeführte Weise mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol, so bleiben die schwefelsauren Erden in der alkoholischen Flüssigkeit ungelöst zurück.

Trennung des Chromoxyds und der Chromsäure von den Alkalien. — Das Chromoxyd trennt man von den Alkalien, wie man das Eisenoxyd von ihnen trennt, vermittelst Ammoniak

(S. 118). — Die Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien werden auf die Weise am besten analysirt, dass man in ihrer concentrirten wässerigen Auflösung die Chromsäure durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in Chromoxyd verwandelt, dieses nach Verdampfung des Alkohols durch Ammoniak fällt, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali als Chlormetall bestimmt.

Eine andere Methode der Scheidung kann besonders bei verdünnten Auflösungen angewandt werden. Man setzt zu der neutralen Auflösung salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung und fällt dadurch die Chromsäure. Der Niederschlag wird mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen. In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Alkali so wie es oben S. 351 bei der Trennung der Wolframsäure von den Alkalien gezeigt worden ist. — Eine alkalische Auflösung muss durch Salpetersäure neutralisirt werden.

Feste Verbindungen der Chromsäure mit den Alkalien können auch auf folgende Weise analysirt werden. Man mengt das Pulver der Verbindung mit Chlorammonium, und glüht das Gemenge vorsichtig in einem Platintiegel. Man wiederholt dies mit neuen Mengen von Chlorammonium so oft, bis das Gewicht der geglühten Masse sich nicht mehr verändert. Diese wird dann mit Wasser ausgelaugt, wodurch Chromoxyd ungelöst zurückbleibt, und das Alkali als Chlormetall sich auflöst.

Bestimmung der Mengen von Chromoxyd und Chromsäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Hat man Chromsäure von Chromoxyd zu trennen, und sind beide im aufgelösten Zustande, so setzt man, nach Maus (Poggendorff's Annalen, Bd. IX. S. 127.), zu der Flüssigkeit eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzu; es wird dadurch chromsaures Bleioxyd gefällt, während Chromoxyd und das überschüssig hinzugesetzte essigsaure Bleioxyd aufgelöst bleiben. Die Flüssigkeit darf indessen nicht so viel freie Säure enthalten, dass etwas chromsaures Bleioxyd dadurch aufgelöst bleibt. Essigsäure kann ohne Nachtheil im Ueberschusse vorhanden sein, denn das chromsaure Bleioxyd ist darin unlöslich.

Eine bessere Methode der Scheidung ist folgende: Man setzt zu der braunen neutralen Auflösung eine salpetersaure Quecksilberoxydulauflösung. War die Auflösung nicht neutral, so muss sie vorher dem neutralen Zustande möglichst nahe gebracht wer-

den, indem man sie mit einer Auflösung eines feuerbeständigen Alkali's im reinen oder kohlensauren Zustande (nicht mit Ammoniak) möglichst sättigt. Zur Vertreibung der Kohlensäure muss darauf die Flüssigkeit längere Zeit an einen warmen Ort hingestellt werden. Enthält die Auflösung andererseits freies Kali, so muss die Neutralisation durch Salpetersäure geschehen. In beiden Fällen muss man aber dafür sorgen, dass kein brauner Niederschlag erfolge, und die Flüssigkeit klar bleibe. Enthält die Auflösung Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich freilich mit dem chromsauren auch schwefelsaures Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür nieder; nach starkem Glühen bleibt aber reines Chromoxyd zurück. — Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch Ammoniak das Chromoxyd gefällt; es muss ebenfalls stark geglüht werden, um es rein von aller Verunreinigung mit Quecksilberverbindungen zu erhalten.

Hat man eine feste aber nicht geglühte Verbindung von Chromsäure und Chromoxyd zu untersuchen, so kann man sie, wenn sie frisch gefällt worden war, mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher etwas freie Essigsäure gesetzt worden ist, digeriren. Man erhält so das Chromoxyd aufgelöst, während das chromsaure Bleioxyd ungelöst bleibt. Aus der Auflösung des Chromoxyds entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd, und fällt darauf das Chromoxyd. Es ist gut, auch das chromsaure Bleioxyd zu zerlegen, um zu bestimmen, wie viel Chromsäure darin enthalten ist. Dies geschieht am besten durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol; man scheidet das entstandene Chlorblei ab, und bestimmt in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge des Chromoxyds, woraus man die der Chromsäure berechnet.

Eine leichtere Methode Chromoxyd und Chromsäure zu bestimmen, wenn beide zusammen vorkommen, hat Vohl angegeben. Zuerst bestimmt man die Kohlensäure, die das Salz durch Zersetzung vermittelst eines oxalsauren Salzes nach der S. 367 angegebene Methode liefert, und berechnet daraus die Menge der Chromsäure. Alsdann behandelt man die Auflösung, wie die eines Chromoxydsalzes, zieht die zuerst erhaltene Menge Kohlensäure von der zuletzt erhaltenen ab, und berechnet aus der Differenz die Menge des Chromoxyds.

# XLVII. Arsenik.

**Bestimmung des Arseniks, der arsenichten Säure und der Arseniksäure.** — Diese Bestimmung kann nach verschiedenen Methoden geschehen, je nachdem noch verschiedene Substanzen damit verbunden sind.

Enthält eine Flüssigkeit, aufser Arseniksäure, nur Salpetersäure und gar keine feuerbeständigen Substanzen, so versetzt man sie mit einer genau gewogenen Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds; darauf dampft man die Auflösung in einer Porcellan- oder Platinschale bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand vorsichtig in einem kleinen tarirten Porcellantiegel. Den Gehalt an Arseniksäure erfährt man, wenn man das Gewicht des angewandten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. Es ist hierbei aber nothwendig, dass sich keine andere Säure, die mit Bleioxyd ein feuerbeständiges Salz bildet, neben der Arseniksäure in der Auflösung befindet. Auch die Gegenwart von Ammoniak ist nachtheilig bei dieser Methode der Untersuchung.

Die Menge des Bleioxyds, die man hierbei anwenden muss, richtet sich natürlich nach der Menge der zu bestimmenden Arseniksäure. Es ist gut, ungefähr fünf- bis sechsmal so viel Bleioxyd anzuwenden, als man Arseniksäure in der zu untersuchenden Substanz vermuthet. Ein noch gröfserer Ueberschuss an Bleioxyd ist nur insofern nachtheilig, als dadurch unnützer Weise die Masse der zu wägenden Substanz so stark vermehrt werden könnte, dass das Wägen mit einigen Schwierigkeiten verknüpft sein kann. — Das anzuwendende Bleioxyd bereitet man am besten, um es ganz rein zu erhalten, durch Glühen von reinem salpetersauren Bleioxyd.

Enthält die Flüssigkeit arsenichte Säure, so setzt man zu ihr Salpetersäure und eine gewogene Menge von Bleioxyd, dampft das Ganze ab und glüht den Rückstand, der aus Arseniksäure und Bleioxyd besteht. Aus der Menge der Arseniksäure berechnet man die der arsenichten Säure. Durch das Erhitzen des entstandenen salpetersauren Bleioxyds mit der arsenichten Säure wird dieselbe vollständig in Arseniksäure verwandelt. Auch trockene arsenichte Säure kann ihrer Menge nach auf die Weise bestimmt werden, dass man sie in einer Platin-

oder Porcellanschale mit starker Salpetersäure übergiefst, worin sie sich, namentlich wenn sie gepulvert war, bei schwachem Erhitzen vollständig auflöst, und in Arseniksäure verwandelt; dann versetzt man die Auflösung mit der gehörigen Menge von Bleioxyd, dampft ab und glüht und wägt die trockene Masse.

Das erhaltene arseniksaure Bleioxyd wird nicht zu stark geglüht, sondern nur bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, obgleich ein stärkeres Glühen nicht besonders nachtheilig ist.

Diese Methode der Bestimmung des Arseniks giebt sehr genaue Resultate und muss immer, wo es möglich ist, angewandt werden.

Enthält eine Auflösung, in welcher arsenichte Säure oder Arseniksäure bestimmt werden soll, Chlorwasserstoffsäure, so kann die Menge derselben nicht auf die beschriebene Weise durch Bleioxyd gefunden werden. In diesem Falle, so wie überhaupt, wenn andere Bestandtheile in der Flüssigkeit enthalten sind, welche die Untersuchung vermittelst Bleioxyds nicht zulassen, wendet man vorzüglich zur Bestimmung der arsenichten Säure Schwefelwasserstoffgas an, welches man durch die saure Auflösung leitet. Es wird dadurch aus verdünnten sauren Auflösungen ein Schwefelarsenik gefällt, das der arsenichten Säure entsprechend zusammengesetzt ist. Man lässt das Gas so lange durch die Auflösung strömen, bis diese vollständig damit gesättigt ist; darauf stellt man die Auflösung so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist. Es werden so noch die letzten Spuren von Schwefelarsenik, die in einer mit Schwefelwasserstoffgas gesättigten Flüssigkeit aufgelöst bleiben, vollständig niedergeschlagen. Es ist aber nothwendig, wenn man aus einer verdünnten wässerigen Auflösung der arsenichten Säure diese durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik fällen will, zu der Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure zu setzen.

Das erhaltene Schwefelarsenik filtrirt man auf einem gewogenen Filtrum und süfst es aus; darauf wird es bei gelinder Wärme, bei 100° C., getrocknet und gewogen. Ist man überzeugt, dass in der Auflösung nur arsenichte Säure vorhanden war, so könnte man die Menge derselben aus dem Gewichte des erhaltenen Schwefelarseniks berechnen; indessen auch in diesem Falle begeht man oft einen Fehler, weil das erhaltene Schwefelarsenik mehr Schwefel enthalten kann, als es der Rech-

nung nach enthalten sollte, indem es mit Schwefel aus dem aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoff gemengt ist. Vermuthet man indessen, dass neben der arsenichten Säure etwas Arseniksäure vorhanden war, so muss das entstandene Schwefelarsenik stets näher untersucht werden, was auch aus dem so eben angeführten Grunde anzurathen ist, wenn blofs arsenichte Säure in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Diese Untersuchung geschieht auf folgende Weise: Man schüttet davon, wenn es getrocknet und gewogen worden ist, so viel, wie man vom Filtrum trennen kann, in einen Kolben oder in ein geräumiges Becherglas, und wägt das rückständige Filtrum wieder, wodurch man die Menge des Schwefelarseniks, die zur Untersuchung angewandt wird, erfährt. Darauf übergiefst man dasselbe mit Königswasser, oder besser, man fügt chlorsaures Kali und darauf nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzu, und lässt es damit digeriren. Die Einwirkung auf das fein zertheilte Schwefelarsenik ist schon in der Kälte sehr heftig, weshalb man die Oxydation in nicht zu kleinen Gefäfsen bewerkstelligen muss. Das Arsenik wird in Arseniksäure verwandelt; der Schwefel oxydirt sich zum Theil zu Schwefelsäure, zum Theil scheidet er sich als reiner Schwefel ab. Man würde die Digestion zu lange fortsetzen und das Königswasser oder die Behandlung mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure öfters erneuern müssen, wenn man allen Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandeln wollte. Sobald daher der Schwefel sich zu einigen Klumpen vereinigt hat, filtrirt man ihn auf einem gewogenen Filtrum und süfst ihn aus; dann trocknet man ihn sehr vorsichtig und wägt ihn. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus der Menge der erhaltenen, gut ausgesüfsten schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Die schwefelsaure Baryterde ist bei Anwesenheit der Salpetersäure in der Auflösung sehr schwer auszuwaschen, weshalb schon aus dieser Rücksicht die Behandlung des Schwefelarseniks mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali vorzuziehen ist — Beide Schwefelmengen geben die Menge des Schwefels in der angewandten Menge des Schwefelarseniks an. Der Verlust zeigt die des Arseniks an, aus welcher man die arsenichte Säure berechnet.

Hierbei ist indessen die Vorsicht zu beobachten, dass man nicht eher den unaufgelösten Schwefel filtrirt, als bis er ziemlich lange mit den zur Oxydation angewandten Säuren digerirt

hat. Die Farbe des Schwefelarseniks unterscheidet sich zwar nicht sehr von der des Schwefels; bei einiger Erfahrung kann man indessen sehr gut durch die Farbe und das Ansehen des rückständigen Schwefels beurtheilen, ob er Schwefelarsenik enthält oder nicht.

Eine andere, zwar nicht einfachere, aber doch in vielen Fällen mit Vortheil anzuwendende Methode, die Menge des Arseniks in dem erhaltenen Schwefelarsenik zu bestimmen, ist folgende: Man oxydirt das erhaltene Schwefelarsenik, ohne es vorher seiner Menge nach bestimmt zu haben, durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali oder durch Königswasser. Es ist auch nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum zum Aufsammeln des Schwefelmetalls anzuwenden; die Oxydation desselben kann selbst mit dem Filtrum geschehen. Man filtrirt die Auflösung von dem ungelösten Schwefel und dem Papiere des Filtrums ab, und fällt in ihr nach einer sogleich weiter unten zu beschreibenden Methode das Arsenik als arseniksaure Ammoniak-Magnesia. Hierbei ist es nothwendig, dass alles Arsenik des Schwefelarseniks zu Arseniksäure oxydirt worden sei; die Digestion des Schwefelmetalls mit den oxydirenden Säuren muss daher bei gelinder Wärme geschehen, aber in grofsen Gefäfsen, damit nicht etwas Arsenik als Chlorid verflüchtigt werde.

Wenn man aus einer Flüssigkeit arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik gefällt, und dasselbe dem Gewichte nach bestimmt hat, so pflegt man oft die kleine Menge des eingemengten Schwefels vom Schwefelarsenik durch Behandlung mit Ammoniak zu trennen, wodurch das Schwefelarsenik aufgelöst wird, der Schwefel aber ungelöst zurückbleibt und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Es bleibt indessen nicht die ganze Menge desselben vollständig zurück, sondern ein Theil wird durch die Auflösung des Schwefelarseniks in Ammoniak aufgelöst.

Auf ähnliche Weise, wie die arsenichte Säure, wird auch durch Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure quantitativ in einer Auflösung bestimmt, im Fall dass dies nicht auf die oben beschriebene Weise durch Bleioxyd geschehen kann; wie z. B., wenn die Auflösung Chlorwaserstoffsäure oder feuerbeständige Bestandtheile enthält. Die Arseniksäure wird indessen bei Weitem langsamer, als die arsenichte Säure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Es gehört dazu eine weit längere Zeit, als zur

Fällung irgend einer andern Substanz durch Schwefelwasserstoffgas. Auch bleibt eine weit bedeutendere Menge von dem entstandenen Schwefelarsenik in der schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als bei der Fällung der arsenichten Säure. Diese Menge kann indessen vollständiger niedergeschlagen werden, wenn man das Ganze so lange einer Digestion bei sehr gelinder Wärme aussetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Bei der Fällung keines anderen Metalloxyds, vermittelst Schwefelwasserstoffgas, wird so viel Vorsicht erfordert, wie bei der der Arseniksäure. Auch wenn man das Schwefelarsenik vollständig gefällt zu haben glaubt, ist es dennoch nothwendig, zu einem Theile der filtrirten Auflösung ungefähr ein gleiches Volumen von Schwefelwasserstoffwasser zu setzen und die Flüssigkeit bedeckt stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich nach längerer Zeit nicht noch ein geringer Niederschlag von Schwefelarsenik bildet.

Weifs man gewiss, dass in der Auflösung nur Arseniksäure vorhanden war, so könnte man wohl aus dem Gewichte des Schwefelarseniks die Menge der Säure berechnen, weil es ihr dann entspricht; doch muss man hierbei bedenken, dass das gefällte Schwefelarsenik nicht unbedeutende Mengen von überschüssigem Schwefel enthalten muss, welcher durch Zersetzung des aufgelöst gewesenen Schwefelwasserstoffs an der Luft niedergefallen ist. War nun überdies Königswasser oder Salpetersäure in der arsenikalischen Flüssigkeit, so wird dadurch die Menge des sich ausscheidenden Schwefels vermehrt, so dass sie oft einige Procent betragen kann. Es ist daher nothwendig, das erhaltene Schwefelarsenik zu untersuchen. Dies geschieht ganz auf dieselbe Weise, wie die Untersuchung desjenigen Schwefelarseniks, das durch Schwefelwasserstoffgas aus Auflösungen der arsenichten Säure gefällt worden ist.

Da es so überaus schwierig ist, die Arseniksäure ganz vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik zu fällen, so thut man immer gut, nach Wöhler's Vorschlag, vor der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas die Arseniksäure in arsenichte Säure zu verwandeln, weil diese sich bei weitem leichter als Schwefelarsenik fällen lässt. Zu dem Ende erwärmt man vorsichtig die Arseniksäure enthaltende Flüssigkeit, während man nach und nach in kleinen Antheilen eine wässerige Auflösung von schweflichter Säure hinzufügt. Man muss darauf so

lange erhitzen, bis kein Geruch nach schweflichter Säure mehr wahrzunehmen ist. Man kann auch die Auflösung eines schweflichtsauren Alkali's auf gleiche Weise anwenden, nur muss dann zugleich immer so viel Chlorwasserstoffsäure, dass das Salz vollständig zersetzt werden kann, hinzugefügt werden, wenn nicht etwa viel von dieser Säure in der arsenikalischen Flüssigkeit enthalten gewesen ist. — Nach der Verwandlung der Arseniksäure in arsenichte Säure wird letztere durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Anstatt durch die verdünnte Auflösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu leiten, um den Gehalt an arsenichter Säure oder Arseniksäure zu bestimmen, kann man auch folgendes Verfahren beobachten: Man übersättigt die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, und versetzt sie mit einer hinreichenden Menge von Schwefelammonium, wodurch Schwefelarsenik gebildet wird, das sich im Uebermaafse des Schwefelammoniums vollständig und leicht auflöst, es mag nun eine Schwefelungsstufe sein, die der arsenichten Säure, oder eine solche, die der Arseniksäure entsprechend zusammengesetzt ist. War die Auflösung sehr concentrirt, so verdünnt man dieselbe mit vielem Wasser, und setzt darauf vorsichtig so viel verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, bis sie sehr schwach sauer ist. Unter Entbindung von Schwefelwasserstoffgas wird dann Schwefelarsenik niedergeschlagen. Man digerirt bei sehr gelinder Wärme die Flüssigkeit, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht, und filtrirt das Schwefelarsenik davon ab. Es ist nothwendig, dieses Schwefelarsenik ebenso zu untersuchen, wie es oben angeführt worden ist, weil es viel beigemengten Schwefel enthält, der bei der Zersetzung des Schwefelammoniums sich niedergeschlagen hat.

Diese Methode ist, in einigen Fällen, der vorher erwähnten vorzuziehen, weil dadurch die arsenichte Säure leichter vollständig als Schwefelarsenik gefällt wird.

Wenn bei Anwendung dieser Methode die Auflösung des Schwefelarseniks in Schwefelammonium vor der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht mit sehr vielem Wasser verdünnt worden ist, oder wenn man eine zu grofse Menge von Chlorwasserstoffsäure hinzusetzt, so erhält man nicht die ganze Menge des Arseniks als Schwefelarsenik. In vielen Fällen ist es daher besser, zur Zersetzung der Flüssigkeit, statt der Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure anzuwenden.

In den Fällen, wenn Arseniksäure in Schwefelammonium aufgelöst worden war, fällt dieselbe als Schwefelarsenik aus der Auflösung durch Zersetzung derselben vermittelst einer verdünnten Säure weit schwieriger und langsamer, als wenn arsenichte Säure auf gleiche Weise aufgelöst worden ist. Man wendet überhaupt die Abscheidung der Säuren des Arseniks durch Auflösung derselben in Schwefelammonium und Fällung des Schwefelarseniks aus dieser Auflösung besonders nur dann an, wenn dieselben von Oxyden zu trennen sind, deren Schwefelmetalle in Schwefelammonium nicht auflöslich sind.

Die beste Methode, die Arseniksäure aus ihren Auflösungen zu scheiden, ist die, sie als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Die Arseniksäure wird auf diese, von Levol (Ann. de Chim. et de Phys. 3te Reihe Bd. 17, S. 501) zuerst vorgeschlagene Weise sicherer und vollständiger als durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, selbst wenn sie vor der Fällung durch dieses Gas in arsenichte Säure verwandelt worden war. Man wendet zur Fällung am passendsten eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia an, zu welcher man so viel Chlorammonium hinzugefügt hat, dass Ammoniak in derselben keine Fällung hervorbringt. Ist die arseniksäurehaltige Flüssigkeit sauer, so wird sie mit Ammoniak übersättigt. — Die Gegenwart selbst von grofsen Mengen von Salzen, auch von ammoniakalischen, ist von keinem Einfluss auf die Bildung des Niederschlags, und es wird dadurch nichts von demselben aufgelöst. Man lässt den Niederschlag sich gut absetzen, und längere Zeit, etwa 12 Stunden lang, stehen. Man erwärmt aber das Ganze nicht, wenigstens nicht stark, weil sonst etwas Magnesia aus der überschüssig zugesetzten Magnesiaauflösung gefällt werden könnte. Der Niederschlag wird nicht mit reinem Wasser ausgewaschen, sondern mit Wasser, zu dem etwas freies Ammoniak hinzugesetzt worden ist, in welchem er unauflöslich ist.

Levol empfiehlt, den Niederschlag zu glühen, wodurch er seinen Wasser- und Ammoniakgehalt verliert, und sich in arseniksaure Magnesia ($\dot{Mg}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$) verwandelt. Hierdurch aber erhält man ein ungenaues Resultat. Denn durch das Ammoniak wird bei erhöhter Temperatur Arseniksäure reducirt, wodurch man einen Gewichtsverlust erhält, der um so bedeutender werden kann, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Durch gelindes Erhitzen erhält man nie mehr als 96 Procent, gewöhnlich nur 95, oft nur 93 und auch bisweilen nur 88 Procent des

Arseniks das in dem Magnesiasalze enthalten war. Auch darf zum Glühen kein Platintiegel, sondern es muss ein Porcellantiegel angewandt werden, weil die durch das Ammoniak reducirte Arseniksäure das Platin stark angreift.

Den Arsenikgehalt im Magnesiasalze kann man durch das Gewicht des letzteren nach zwei Methoden bestimmen. Man filtrirt und wäscht das Salz mit ammoniakhaltigem Wasser auf einem gewogenen Filtrum aus, und trocknet es so lange bei der gewöhnlichen Temperatur über Schwefelsäure, bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Es behält dabei seinen ganzen Wassergehalt, und hat dann die Zusammensetzung $\dot{M}g^2 + \dot{N}H^4 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + 12\dot{H}$, aus welcher der Gehalt an Arsenik oder Arseniksäure mit Sicherheit berechnet werden kann. Das etwas langwierige Trocknen wird beschleunigt, wenn es über Schwefelsäure unter der Luftpumpe geschieht, wobei ebenfalls der ganze Wassergehalt im Salze bleibt.

Da aber auch selbst mit Hülfe der Luftpumpe das Trocknen des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur langsam von statten geht, so ist es zweckmäfsiger, das Salz bei einer Temperatur von genau 100° C. zu trocknen; es verliert dadurch seinen Wassergehalt bis auf ein Atom, und hat dann die Zusammensetzung $\dot{M}g^2 + \dot{N}H^4 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + \dot{H}$, aus welcher ebenfalls der Gehalt an Arsenik oder Arseniksäure mit Genauigkeit berechnet werden kann.

Durch Behandlung mit Chlorammonium auf die Weise, wie es oben S. 291 bei der Trennung des Zinnoxyds von den Alkalien gezeigt worden ist, kann die Arseniksäure nicht von der Magnesia verjagt werden.

Ist in der zu untersuchenden Flüssigkeit arsenichte Säure, so muss diese in Arseniksäure verwandelt werden, wenn das Arsenik aus dem Magnesiasalze berechnet werden soll. Diese Verwandlung geschieht, wenn die Flüssigkeit verdünnt ist, dadurch, dass man zu derselben Chlorwasserstoffsäure und darauf nach und nach in kleinen Mengen chlorsaures Kali hinzufügt. Man stellt das Ganze an einen mäfsig erwärmten Ort, und lässt es so lange stehen, bis der Geruch nach freiem Chlor so ziemlich verschwunden ist. Man kann auch zu der Flüssigkeit Königswasser setzen, wodurch ebenfalls Arseniksäure gebildet wird. Aber in beiden Fällen muss man sich hüten, die Flüssigkeit zu stark zu erhitzen, weil dadurch eine nicht unbeträchtliche Menge von Arsenik als Chlorarsenik sich verflüchtigen kann. Die Verflüchtigung des-

selben ist mehr zu befürchten, und geschieht noch leichter und in gröfserer Menge als die des Zinns (S. 282) und des Antimons (S. 302) unter ähnlichen Umständen. Deshalb muss auch nie eine verdünnte Flüssigkeit, sie mag arsenichte Säure oder Arseniksäure enthalten, durch Abdampfen concentrirt werden, wenn sie zugleich Chlorwasserstoffsäure enthält. Der Verlust an Arsenik in diesem Falle ist gröfser, als man glauben sollte, selbst wenn auch nur eine geringe Hitze beim Abdampfen angewandt wird. Es ist aber auch ein Concentriren durch Abdampfen gar nicht nöthig, da sowohl durch Schwefelwasserstoffgas die arsenichte Säure, als durch Magnesiaauflösungen und Ammoniak die Arseniksäure in sehr verdünnten Auflösungen gefällt werden können.

Ist in einer Auflösung nur arsenichte Säure, nicht Arseniksäure enthalten, so kann die Menge derselben sehr genau durch eine Goldauflösung bestimmt werden. Man wendet aber nicht eine Auflösung von Goldchlorid an, sondern die von Goldchloridnatrium, oder -ammonium. Die Auflösung darf keine Salpetersäure enthalten; ein selbst grofser Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure ist aber ohne allen Nachtheil. Hat man eine feste Verbindung zu untersuchen, die arsenichte Säure enthält, so wird diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann die Goldauflösung hinzugefügt. Man lässt dann das Ganze mehrere Tage hindurch stehen, sehr verdünnte Auflösungen an einem sehr mäfsig erwärmten Ort. Man hat hierbei nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, wie bei der Bestimmung der antimonichten Säure, wo durch die Ausscheidung der Antimonsäure leicht eine Ungenauigkeit im Resultat stattfinden kann (S. 301). — Das reducirte Gold setzt sich sehr langsam an die Wände des Becherglases an, und ist bisweilen schwer von denselben mechanisch abzunehmen, wenn sie nicht sehr glatt, sondern durch einen längeren Gebrauch etwas rauh geworden sind. Es versteht sich, dass zu dem Versuche ein Ueberschuss der Goldauflösung angewandt und das Ganze während der langsamen Reduction sorgfältig bedeckt und gegen den Staub gut geschützt werden muss, damit durch letzteren nicht schon eine Reduction des Goldes bewirkt wird. — Es ist anzurathen, die vom reducirten Golde abfiltrirte Flüssigkeit noch einige Zeit aufzubewahren; denn da die Ausscheidung des Goldes sehr langsam geschieht, so reducirt sich oft in der filtrirten Flüssigkeit noch eine geringe Menge desselben, welche bestimmt werden muss.

Aus der Menge des reducirten Goldes wird die Menge der arsenichten Säure, die hierbei zu Arseniksäure oxydirt worden ist, berechnet. Diese Methode giebt ein sehr genaues Resultat.

Weniger empfehlenswerth als die eben beschriebenen Methoden, die arsenichte Säure und die Arseniksäure ihrer Menge nach zu bestimmen, ist eine ältere, auch noch jetzt zuweilen gebrauchte, nach welcher man die Arseniksäure durch Auflösungen von essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd als arseniksaures Bleioxyd fällt, das nach dem Trocknen in einem Porcellantiegel ohne Filtrum schwach geglüht, und dann gewogen werden muss. Dasselbe ist in Salpetersäure auflöslich; die Auflösung muss daher, wenn sie sauer ist, durch ein Alkali neutralisirt werden. Da hingegen in Essigsäure das arseniksaure Bleioxyd nicht auflöslich ist, so kann selbst die freie Arseniksäure, ohne neutralisirt zu sein, durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd ganz gefällt werden. Man muss aber immer, da man nicht mit Gewissheit wissen kann, welche Verbindung der Arseniksäure mit dem Bleioxyd gefällt worden ist, die Menge des Bleioxyds in dem gewogenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen, was auf eine Weise geschieht, die weiter unten beschrieben werden wird.

Ist aber Chlorwasserstoffsäure in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit vorhanden, so kann die Fällung durch eine Bleioxydauflösung nicht stattfinden. Es bilden sich alsdann Doppelsalze von arseniksaurem Bleioxyd und Chlorblei, welche durch Behandlung selbst mit sehr vielem Wasser nicht zersetzt werden können.

Berthier hat eine Methode angegeben, die Arseniksäure ihrer Menge nach zu bestimmen, und zwar in Flüssigkeiten, die nicht nur Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, sondern auch Schwefelsäure, und selbst auch gewisse feuerbeständige Bestandtheile enthalten können. Man löst eine genau gewogene Menge von reinem metallischen Eisen in der Wärme in Salpetersäure auf, mischt diese Auflösung des Eisenoxyds zu der Flüssigkeit, in welcher die Arseniksäure bestimmt werden soll, und fällt das Ganze durch ein Uebermaafs von Ammoniak. War die Menge des hinzugesetzten Eisenoxyds so grofs, dass sie mit der Arseniksäure ein sehr basisches Salz bilden kann, so wird alle Arseniksäure gefällt, da das zwei-drittel arseniksaure Eisenoxyd vom Ammoniak weder aufgelöst noch zersetzt wird. Der Niederschlag ist sehr schleimig und schwer auszuwaschen; wenn

man indessen einen grofsen Ueberschuss von Eisenoxyd angewandt hat, so wird zwar das Volumen des Niederschlags vermehrt, allein das Auswaschen wird erleichtert, weil der Niederschlag in demselben Verhältnisse weniger schleimig wird, und die Flüssigkeit und das Aussüfsungswasser besser durchlässt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht. Hierbei muss man im Anfange eine sehr gelinde Hitze anwenden; denn er enthält etwas Ammoniak, welches dadurch ausgetrieben wird. Wenn dies nicht geschieht, so kann durch eine zu plötzliche Hitze durch das Ammoniak ein Theil der Arseniksäure zu arsenichter Säure reducirt werden und verloren gehen, was übrigens auch bei der gröfsten Vorsicht immer stattzufinden scheint. Wenn in der Flüssigkeit Schwefelsäure enthalten war, so ist es anzurathen, den Niederschlag nach dem ersten Glühen und Wägen noch einmal zu glühen, um zu sehen, ob er dadurch nichts mehr an Gewicht verliert, weil es möglich ist, dass bei einem zu kurze Zeit anhaltenden Glühen nicht alle Schwefelsäure vollkommen verjagt worden wäre, worauf man um so mehr aufmerksam sein muss, da man, um die Schwefelsäure zu vertreiben, beim Glühen nicht kohlensaures Ammoniak anwenden darf.

Aus dem Gewichte des erhaltenen geglühten Niederschlags findet man die Menge der in der Auflösung enthalten gewesenen Arseniksäure; denn was derselbe mehr wiegt, als das darin enthaltene Eisenoxyd, besteht aus Arseniksäure. Da die Menge des aufgelösten Eisens bekannt ist, so ist es auch die des Eisenoxyds; doch ist hierbei zu bemerken, dass jedes geschmeidige Eisen noch eine geringe Menge Kohle enthält. Der Kohlengehalt in dem gewöhnlichen geschmeidigen Eisen beträgt im Durchschnitt ein halbes Procent. Man kann daher annehmen, dass 100 Theile des Eisens nur 142,59 Theile Eisenoxyd statt 142,8 Theile geben.

Diese Methode darf man aber nicht anwenden, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit Metalloxyde enthalten sind, auch wenn diese von einem Ueberschusse von Ammoniak nicht gefällt werden. Ebenso darf keine Kalkerde, Strontianerde oder Baryterde in der Flüssigkeit enthalten sein. Von den feuerbeständigen Bestandtheilen sind es fast nur die Alkalien, deren Gegenwart nicht nachtheilig wirkt.

Es ist nothwendig, keine zu geringe Menge von Eisenoxyd zu der Flüssigkeit zu setzen, da das neutrale arseniksaure Eisen-

oxyd vom Ammoniak aufgelöst wird. Ein grofser Ueberschuss von Eisenoxyd hingegen ist, wie schon oben bemerkt wurde, vortheilhaft. Auf zwei Theile Arseniksäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, kann man einen Theil Eisen anwenden.

Durch diese Methode kann auch die Menge der arsenichten Säure in einer Flüssigkeit bestimmt werden, nachdem dieselbe vermittelst Königswasser in Arseniksäure verwandelt worden ist.

Die Methode von Berthier hat den Nachtheil, dass die Mengung des basisch arseniksauren Eisenoxyds mit überschüssigem Eisenoxyd beim Glühen, auch wenn dies mit Vorsicht geschieht, Arsenik verlieren kann, wenn noch Spuren von Ammoniak und ammoniakalischen Salzen in derselben enthalten sind, und dass sie oft nicht vollkommen ausgesüfst werden kann; denn beim letzten Auswaschen löst sich in dem Waschwasser oft etwas arseniksaures Eisenoxyd auf, und färbt dasselbe schwach röthlich, was auch nicht dadurch zu vermeiden ist, dass man zu dem Waschwasser etwas Ammoniak setzt.

v. Kobell hat die Methode von Berthier auf eine Weise modificirt, wodurch sie auch dann anwendbar ist, wenn in der arseniksäurehaltigen Flüssigkeit viele Metalloxyde enthalten sind, und zwar solche, welche in der Kälte durch kohlensaure Baryterde aus ihren Auflösungen nicht gefällt werden können. Man setzt zur Lösung der arseniksauren Verbindung, wie bei der Berthier'schen Methode, eine gehörige Menge von salpetersaurer Eisenoxydlösung, deren Eisengehalt man kennt, fällt das Ganze nicht mit Ammoniak, sondern durch einen Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde, wobei alle Erwärmung vermieden werden muss. Es wird die Arseniksäure vollständig mit dem Eisenoxyd ausgefällt, und nichts von den übrigen Metalloxyden mit niedergeschlagen. Die Fällung kann vollständig durch kaltes Wasser ausgewaschen werden, ohne dass etwas vom Niederschlage sich im Waschwasser auflöst. Waren die zu analysirenden Verbindungen ganz eisenfrei, so wird der ausgewaschene und gelinde geglühte Niederschlag gewogen; man löst ihn darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt aus der Auflösung die Baryterde vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren, berechnet man die der kohlensauren Baryterde und zieht diese von dem Gewichte des ersten Niederschlags ab. Es ist daher nothwendig, dass in diesem Falle keine Schwefelsäure in der Lösung der arseniksauren Verbindung enthalten war.

v. Kobell räth, um den Niederschlag, der durch die kohlensaure Baryterde hervorgebracht wird, nicht unnützer Weise zu voluminös zu machen, in den Fällen, wo es mehr auf eine Scheidung der Arseniksäure von Metalloxyden, als auf eine quantitative Bestimmung der Säure, ankommt, die arseniksaure Verbindung mit einer Auflösung von Kalihydrat zu behandeln, um den gröfsten Theil der Arseniksäure auszuziehen. Es kann dies natürlich nur dann geschehen, wenn die Metalloxyde in Kalilösung unlöslich sind. Der unlösliche Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst; es wird nun eine weit geringere Menge von Eisenoxydauflösung erfordert, um die Abscheidung der noch darin enthaltenen Arseniksäure zu bewirken.

Werther (Journ. für prakt. Chem. Bd. 43. S. 346.) hat eine neue Methode vorgeschlagen, um die Arseniksäure quantitativ zu bestimmen. Sie besteht darin, die Auflösung der Arseniksäure mit einer Auflösung von Kalihydrat im Ueberschuss zu versetzen, darauf mit Essigsäure zu übersättigen und sodann eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd hinzuzufügen. Es fällt dann stets eine bestimmte Verbindung der Arseniksäure mit Uranoxyd ($\ddot{\bar{U}}^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As} + \dot{H}$) heraus, die im Wasser, in Essigsäure und in Salzauflösungen, namentlich in einer Salmiaklösung unlöslich ist. Man muss die Arseniksäure mit der Kalilösung, vor der Uebersättigung mit Essigsäure, kochen. Wenn man die Arseniksäure mit einem Ueberschuss von essigsaurer Uranoxydauflösung gefällt hat, so ist indessen das gefällte arseniksaure Uranoxyd so fein vertheilt, dass es, sobald man es auszuwaschen anfängt, milchicht durch das Filtrum geht. Dieser Uebelstand lässt sich dadurch beseitigen, dass man zum Auswaschen sich einer verdünnten Auflösung von Chlorammonium bedient, und das Chlorammonium durch mit Alkohol vermischtes Wasser (1 Vol. Alkohol von 0,8 specif. Gewicht mit 8 bis 9 Vol. Wasser) aussüfst. Der Niederschlag wird bei gelinder Wärme (im Wasserbade) vollkommen getrocknet, sorgfältig vom Filtrum genommen, das Filtrum für sich verbrannt, und der Niederschlag im Porcellantiegel längere Zeit einer schwachen Glühhitze, welche aber die Rothgluth nicht erreichen darf, ausgesetzt. Es bleibt wasserfreies arseniksaures Uranoxyd ($\ddot{\bar{U}}^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$) zurück, aus dessen Gewicht man das der Arseniksäure berechnet.

Bei Anwendung dieser Methode sind aber mehrere Umstände zu berücksichtigen. Es darf kein Ammoniaksalz in der zu fällenden Lösung enthalten sein, weil sonst in dem arsenik-

sauren Uranoxyd Ammoniak enthalten ist, durch welches beim Erhitzen des Niederschlags schon bei nicht zu hoher Temperatur durch Reduction arsenichte Säure entweicht. Es muss, wie sich von selbst versteht, das arseniksaure Salz in Essigsäure löslich sein. Es müssen ferner keine alkalische Erden vorhanden sein, indem diese zum Theil mit gefällt werden. Die Bestimmung der Arseniksäure nach dieser Methode beschränkt sich daher nur auf die Fälle, dass entweder reine Arseniksäure, oder arseniksaure Alkalien in der zu untersuchenden Flüssigkeit enthalten sind. Aber auch wenn letztere als saure Salze vorhanden sind, muss die Auflösung mit Kalilösung übersättigt und gekocht werden.

Wenn auch diese Methode vielleicht der von Berthier deshalb vorzuziehen sein sollte, weil sie einfacher ist, so steht sie doch in allen Fällen der nach, die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen, welche unstreitig, wenn man die oben angegebenen Vorsichtsmaafsregeln beobachtet, die beste und bequemste bleibt, zumal da sie, auch bei Gegenwart von Säuren und Basen mannigfaltiger Art angewandt werden kann.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Chroms, des Titans, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans und von den Erden. — Die Trennung der arsenichten Säure von diesen Substanzen, die durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden können, geschieht gewöhnlich durch dieses Gas. Man muss die verdünnte Auflösung sauer machen, wozu in den meisten Fällen sich Chlorwasserstoffsäure eignet, und das Gas so lange hindurch strömen lassen, bis sie vollständig damit gesättigt ist; darauf lässt man das Ganze so lange bei sehr gelinder Wärme stehen, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoffgas riecht. Das gefällte Schwefelarsenik wird filtrirt und auf die Weise bestimmt, wie es oben angegeben worden ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man die anderen Substanzen. War Eisenoxyd in der Auflösung, so ist es durch das Schwefelwasserstoffgas in Eisenoxydul verwandelt worden.

Die Arseniksäure kann von den genannten Metalloxyden auf eine gleiche Weise geschieden werden, nachdem man sie vorher nach der oben S. 385 beschriebenen Methode vermittelst schweflichter Säure in arsenichte Säure verwandelt hat. Es ist

diese Verwandlung der Arseniksäure in arsenichte Säure nicht zu unterlassen, da oft die Arseniksäure von den genannten Metalloxyden selbst aus sehr sauren Auflösungen gar nicht durch Schwefelwasserstoffgas geschieden werden kann, was z. B., nach Wöhler, der Fall ist, wenn Zinkoxyd und Arseniksäure in einer sauren Lösung einer Mineralsäure enthalten sind. Durch Schwefelwasserstoffgas wird dann der ganze Zinkgehalt bei hinreichend vorhandener Arseniksäure als ein gelbes Pulver gefällt.

Ist das Arsenik im regulinischen Zustande mit den Metallen jener genannten Oxyde verbunden, so wird die Legirung am besten im gepulverten Zustande in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst; die Auflösung wird verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Besser noch ist es, die gepulverte Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln, weil man nach der Entfernung des freien Chlors die Auflösung, um die darin gebildete Arseniksäure in arsenichte Säure zu verwandeln, leichter durch schweflichte Säure reduciren kann, als wenn sie Salpetersäure enthält. Hat man eine arsenikhaltige Legirung in der Hitze in Salpetersäure aufgelöst, so thut man gut daran, die Auflösung, wenn sie noch heifs ist, mit Wasser zu verdünnen, weil sonst beim Erkalten leicht arsenichte Säure in derselben herauskrystallisirt. Ueberhaupt hat die Anwendung der Salpetersäure den Nachtheil, dass sie zu wenig arsenichte Säure auflöst, und wenn daher in der metallischen Verbindung sehr viel Arsenik enthalten ist, so krystallisirt, ehe die ganze Menge derselben zersetzt worden, arsenichte Säure in der Flüssigkeit, und bedeckt den nicht zersetzten Theil, der dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird. Man ist deshalb gezwungen, in diesem Falle Königswasser anzuwenden.

Wenn Arsenik mit Metallen verbunden ist, welche in sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht als Schwefelmetalle gefällt werden, wie mit Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan, und wenn die Verbindung zugleich Spuren von Kupfer, Wismuth, oder von einem andern Metalle enthält, das, wie Arsenik selbst, aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall niedergeschlagen werden kann, so ist es am besten, durch die mit Wasser verdünnte saure Auflösung der Arsenikverbindung während einer sehr kurzen Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurchzuleiten, oder zu derselben etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen; es fällt dadurch die geringe Menge von Schwefelkupfer, Schwefelwismuth u. s. w.,

mit etwas Schwefelarsenik verbunden, nieder. Man filtrirt diese, behandelt sie sogleich mit dem Filtrum mit Königswasser oder mit Salpetersäure, wodurch sie sich auflöst, und wobei etwas Schwefel abgeschieden werden kann, übersättigt die Auflösung mit Ammoniak, und setzt dann Schwefelammonium hinzu. Schwefelkupfer, Schwefelwismuth u. s. w. bleiben dabei ungelöst, während Schwefelarsenik aufgelöst wird. Diese Auflösung kann man zu der sauren Auflösung setzen, aus welcher durch ferneres Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas alles Arsenik als Schwefelarsenik gefällt wird.

Ehemals hat man sogar Kupferoxyd, Wismuthoxyd und ähnliche Oxyde von den Säuren des Arseniks nur auf die Weise quantitativ geschieden, dass man durch die sauer gemachte Auflösung Schwefelwasserstoffgas leitete, die gefällten Schwefelmetalle schnell, nachdem sie sich gebildet hatten, filtrirte, und dann fortfuhr durch die filtrirte Flüssigkeit noch Schwefelwasserstoffgas zu leiten, bis alles Arsenik als Schwefelarsenik gefällt worden war. Diese Methode konnte in der That ein annäherndes Resultat geben, wenn Arseniksäure, nicht aber wenn arsenichte Säure in der Auflösung enthalten war.

Die Trennung der Arseniksäure von den meisten der genannten Oxyde, und selbst von den Erden, wenigstens von den alkalischen, kann sehr gut auf die Weise geschehen, dass man die Verbindung im gepulverten Zustande mit drei Theilen von trockenem kohlensauren Natron mengt und das Gemenge schmelzt. Die Arseniksäure verbindet sich dann gänzlich mit dem Natron, während das Metalloxyd oder die alkalische Erde ausgeschieden wird, wenn dieselben nicht in dem Ueberschuss des kohlensauren Natrons auflöslich sind. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dasselbe das arseniksaure und das überschüssige kohlensaure Natron auf, und das Metalloxyd und die alkalische Erde bleibt, letztere gewöhnlich im kohlensauren Zustande, ungelöst zurück.

Durch diese Methode kann in sehr vielen Fällen eine vollkommene Scheidung bewirkt werden, die durchaus nicht erfolgen würde, wenn man die Lösung der arseniksauren Metalloxyde in einer Säure mit einem Uebermaafs einer Lösung eines kohlensauren Alkali's fällte. Denn in diesem Falle enthält das gefällte Metalloxyd eine geringere oder gröfsere Menge von Arseniksäure, auch wenn das Ganze erhitzt oder gekocht wird. Auch selbst wenn man statt der Lösung des kohlensau-

ren Alkali's eine Lösung von Kalihydrat anwenden wollte, so würde durch diese zwar dem Metalloxyde immer mehr Arseniksäure, aber doch, wie dies schon oben angeführt worden ist, nicht die ganze Menge derselben entrissen werden.

Manche der oben erwähnten Metalloxyde und Erden geben in ihrer Verbindung mit Arseniksäure, mit kohlensaurem Natron eine sehr schmelzbare Masse. Die vollständige Zersetzung erfolgt aber nur, wenn das Ganze in einem vollkommenen Fluss gewesen ist. Zu diesem gehört namentlich die arseniksaure Kalkerde. Wenn man aber statt des reinen kohlensauren Natrons ein Gemenge von gleichen Atomen kohlensauren Kali's und kohlensauren Natrons anwendet, welches bei weitem leichter schmelzbar ist, als jedes der beiden kohlensauren Alkalien für sich, so erfolgt die Schmelzung, und dadurch auch die vollständige Zersetzung bei einer weit niedrigeren Temperatur.

Aber diese Methode ist wegen der Materie der Gefäfse, die man anzuwenden gezwungen ist, nicht gut ausführbar. Wendet man einen kleinen Porcellantiegel an, so wird aus demselben durch die Einwirkung des schmelzenden Alkali's zu viel Kieselsäure und Thonerde aufgenommen; die Glasur wird fast ganz aufgelöst. Nimmt man statt dessen einen Platintiegel, so wird das Platin durch die gemeinschaftliche Einwirkung des arseniksauren Alkali's und der Gase der Spirituslampe so stark angegriffen, dass es bisweilen durch das Glühen durchlöchert werden kann. Man vermindert zwar die Gefahr, den Platintiegel zu verderben, wenn man dem kohlensauren Alkali etwas salpetersaures Alkali beimengt, wodurch die Masse auch schmelzbarer wird, aber es ist in jedem Falle diese Methode nur anzuwenden, wenn sehr wenig Arseniksäure in der zu untersuchenden Verbindung enthalten war.

Die Verbindungen des metallischen Arseniks mit den Metallen der obengenannten Oxyde kann man auf eine für die Analyse vortheilhafte Weise zersetzen, wenn man eine gewogene Menge derselben im fein gepulverten Zustande mit dem vier- bis fünffachen Gewichte eines Gemenges von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali erst innig mengt, und dann schmelzt. Geschieht dies in einem Porcellantiegel, so wird derselbe stark angegriffen und die geschmolzene Masse verunreinigt. Aber es kann, wenn die Menge des Arseniks in der Verbindung nicht zu grofs ist, in einem Platintiegel geschehen, auf dessen Boden man etwas kohlensaures Alkali gelegt hat. Das Schmelzen geschieht

ohne Feuererscheinung, und unter mäfsigem Aufblähen der Masse. Nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse mit heifsem Wasser behandelt, wodurch arseniksaures Alkali aufgelöst wird, während das Oxyd des Metalls, welches mit dem Arsenik verbunden war, ungelöst zurückbleibt. Nach dem Auswaschen löst man das Metalloxyd, das gewöhnlich noch etwas Alkali enthält, in Chlorwasserstoffsäure auf, und bestimmt die Menge desselben nach Methoden, die im Vorhergehenden beschrieben sind. Wöhler (Pogg. Ann. Bd. 25. S. 302.) hat sich zuerst dieser Methode bei der Analyse der Nickelspeise bedient. Das Arsenik wird in der Lösung des arseniksauren Alkali's durch ein Magnesiasalz auf die oben S. 388 angeführte Weise bestimmt. Wenn aber in der Verbindung die Menge des Arseniks bedeutend gewesen ist, so ist immer beim Schmelzen, auch wenn es mit aller Vorsicht ausgeführt worden ist, etwas Arsenik verflüchtigt worden, was man schon durch den knoblauchartigen Geruch bemerken kann, der während des Schmelzens entwickelt wird. In diesem Falle ist es daher oft besser, das Arsenik aus dem Verluste zu bestimmen, oder lieber eine andere Methode der Zerlegung anzuwenden, was um so mehr anzurathen ist, da mit der gröfseren Menge des Arseniks in der Verbindung die Gefahr steigt, den Platintiegel zu verderben.

In sehr vielen Fällen können die Verbindungen sowohl des Arseniks mit Metallen, als auch der Arseniksäure und der arsenichten Säure mit Metalloxyden nach einer besseren Methode, als die angeführten sind, zerlegt werden. Man mengt die fein geriebenen Verbindungen mit drei Theilen kohlensauren Natron und drei Theilen Schwefel, und schmelzt das Gemenge in einem kleinen gut bedeckten Tiegel von Berliner Porcellan über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Wenn der überschüssige Schwefel fortgedampft, und der Inhalt vollkommen geschmolzen ist, lässt man den Tiegel bei aufgelegtem Deckel vollständig erkalten, und behandelt dann die Masse mit Wasser, durch welches das alkalische Schwefelsalz des Arseniks sich vollständig auflöst, während die Schwefelverbindungen des mit dem Arsenik verbunden gewesenen Metalls ungelöst zurückbleiben. Der Porcellantiegel wird hierbei gar nicht angegriffen. — Aus der Auflösung des alkalischen Schwefelsalzes kann das Schwefelarsenik durch eine verdünnte Säure gefällt werden, was aber, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Es ist deshalb besser, die concentrirte al-

kalische Auflösung des Schwefelarseniks mit Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen, zu der sauren Flüssigkeit, ohne das gefällte Schwefelarsenik abzufiltriren, nach und nach chlorsaures Kali hinzuzusetzen und das Ganze etwas zu erwärmen. Man muss auf diese Weise das Arsenik in Arseniksäure zu verwandeln suchen. Der nicht oxydirte Schwefel wird abfiltrirt, und aus der filtrirten Flüssigkeit die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Man kann die Arseniksäure von allen den Oxyden, welche aus ihren Auflösungen, wenn zu denselben Weinsteinsäure gesetzt worden ist, durch Alkalien nicht gefällt werden, auf folgende Weise trennen und ihrer Menge nach bestimmen: Man löst die arseniksaure Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, auf, und setzt zu der Auflösung eine so grofse Menge von Weinsteinsäure, dass durch nachherige Uebersättigung mit Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Ein zu reiches Uebermaafs der Weinsteinsäure aber ist zu vermeiden. Man fügt dann zu der ammoniakalischen Lösung eine Auflösung von einem Magnesiasalze, z. B. von schwefelsaurer Magnesia hinzu, zu welcher man aber so viel Chlorammonium gesetzt hat, dass Ammoniak die Magnesia aus der Auflösung nicht fällen kann. Dadurch wird arseniksaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen; man lässt die Fällung in der Kälte sich absetzen, aber nach vier bis fünf Stunden wäscht man sie mit Wasser aus, zu welchem Ammoniak gesetzt worden ist, und bestimmt den Niederschlag seinem Gewichte nach auf die Weise wie es oben S. 388 gezeigt worden ist. — Es ist hierbei nothwendig, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage nicht zu lange auch in der Kälte stehen zu lassen, sondern nur, wie angeführt wurde, einige Stunden, durchaus aber nicht während einer Nacht oder länger. Durch eine längere Einwirkung der weinsteinsauren Flüssigkeit lösen sich nämlich nicht ganz unbedeutende Mengen des Niederschlages auf.

Wenn das gefällte Magnesiasalz noch kleine Mengen des Metalloxyds enthalten sollte, mit welchem die Arseniksäure in der untersuchten Substanz verbunden war, was man in den meisten Fällen an der nicht rein weifsen Farbe desselben erkennt, so kann man es in einer Säure, namentlich in Chlorwasserstoffsäure auflösen, zu der Auflösung etwas Weinsteinsäure setzen, und sie darauf mit Ammoniak übersättigen, wo-

durch das Magnesiasalz von reinerer weifser Farbe gefällt werden wird.

Die Bestimmung der Metalloxyde ist bei dieser Methode, wegen der Anwesenheit der Weinsteinsäure, mit Schwierigkeiten verknüpft, weshalb es vorzuziehen ist, ihre Menge durch den Verlust zu bestimmen. Man muss zu diesem Zwecke die von dem Magnesiasalze filtrirte Flüssigkeit abdampfen, und die trockene Masse an der Luft glühen, um die Weinsteinsäure in ihr zu zerstören. Es ist schon in früheren Stellen dieses Werkes, namentlich S. 112, erwähnt worden, wie dies am besten zu bewerkstelligen ist. In dem geglühten Rückstande ist neben den Metalloxyden noch Magnesia enthalten, von welcher sie zu trennen sind.

Die Oxyde, von denen die Arseniksäure auf diese Weise getrennt werden kann, sind Kupferoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Cadmiumoxyd, die Oxyde des Eisens und Mangans, Uranoxyd, Chromoxyd (doch erfordert die Gegenwart derselben eine grofse Menge von Weinsteinsäure, um durch Ammoniak unfällbar gemacht zu werden) und Thonerde.

Die Verbindungen des Arseniks mit den Metallen der genannten Oxyde können theils durch Königswasser, theils durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali oxydirt, und aus der Auflösung die Arseniksäure von den Metalloxyden nach der beschriebenen Methode getrennt werden.

Um die Arseniksäure von den meisten Metalloxyden mit grofser Genauigkeit zu trennen, ist folgende Methode besonders zu empfehlen: Man löst die Verbindung in reiner Salpetersäure auf, wobei man aber einen grofsen Ueberschuss derselben vermeiden muss. Zu der Auflösung setzt man metallisches reines Quecksilber, und dampft das Ganze in einer kleinen Abdampfschale von Porcellan unter öfterem Umrühren im Wasserbade bis zur Trockniss ab. Es ist gut, die trockene Masse noch ein Mal oder einige Male mit Wasser zu übergiefsen, und das Ganze wiederum im Wasserbade bis zur Trockniss abzudampfen, um alle freie Salpetersäure vollständig und sicher zu entfernen. Es darf daher während des letzten Abdampfens keine Spur von salpetrichter Säure oder von Stickstoffoxydgas sich mehr entwickeln. Auch muss man so viel Quecksilber hinzugefügt haben, dass ein Theil desselben sich nicht in der Salpetersäure mehr auflösen kann, und in metallischer Gestalt zurückbleibt. Das Abdampfen darf nur im Wasserbade, und nicht über freiem Feuer geschehen. Man erhält oft ein ganz unrichtiges Resultat,

wenn diese Vorsicht vernachlässigt wird, weil viele salpetersaure Basen, wenn sie nur etwas stärker als bis zum Kochpunkt des Wassers erhitzt worden, Säure verlieren, und zum Theil unlöslich im Wasser werden. Die trockene Masse wird darauf mit Wasser übergossen, längere Zeit damit digerirt, und das Ungelöste vom Aufgelösten durch Filtriren geschieden. Man wäscht mit reinem Wasser so lange aus, bis einige Tropfen, auf dem Platinblech abgedampft, nach dem Glühen keinen Rückstand mehr hinterlassen. Dann ist die ganze Menge der Base, welche mit der Arseniksäure verbunden war, als salpetersaures Salz ausgewaschen; würde man mit dem Aussüfsen noch fortfahren, so würde sich fortgesetzt etwas von dem basisch-salpetersauren Quecksilberoxydul auflösen.

Zu der filtrirten verdünnten Auflösung setzt man Chlorwasserstoffsäure, um das aufgelöste Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür abzuscheiden. In der filtrirten Flüssigkeit ist zwar noch immer Quecksilber, das als Oxydsalz aufgelöst war; ohne aber auf dasselbe Rücksicht zu nehmen, werden nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben worden sind, die Metalloxyde bestimmt. Sie müssen vor dem Wägen tüchtig durchgeglüht werden, um sie von allem Quecksilbergehalte vollständig zu befreien. — Man kann auch die ganze filtrirte Auflösung, ohne aus ihr das Quecksilberoxydul durch Chlorwasserstoffsäure zu scheiden, abdampfen und die trockene Masse vorsichtig so lange glühen, bis sie nicht mehr an Gewicht abnimmt. Es ist dann alles Quecksilber und alle Salpetersäure verjagt, und die Base bleibt in den meisten Fällen so rein zurück, dass sie ihrem Gewichte nach bestimmt werden kann.

Der unlösliche Rückstand enthält die ganze Menge der Arseniksäure an Quecksilberoxydul gebunden, gemengt mit basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul. Man kann die Menge der Arseniksäure darin aber nicht auf eine ähnliche Weise bestimmen, wie es weiter unten bei der Phosphorsäure gezeigt werden wird. Es ist nämlich nicht möglich, das Ungelöste mit kohlensaurem Natron zu glühen und zu schmelzen, um die ganze Menge der Arseniksäure an Natron gebunden zu erhalten, aus welcher Verbindung man die Säure, nach der Auflösung in Wasser durch ein Magnesiasalz abscheiden könnte. Das Glühen dürfte auch nicht in einem Platintiegel vorgenommen werden, der dadurch heftig angegriffen werden würde. Eben so wird aber auch ein Porcel-

lantiegel, wenn in ihm kohlensaures Natron geschmolzen wird, angegriffen.

Nach der beschriebenen Methode kann man von der Arseniksäure alle Metalloxyde trennen, welche mit Salpetersäure im Wasser auflösliche Verbindungen bilden, die bei der Kochhitze des Wassers nicht zersetzt werden, und keine Salpetersäure verlieren. Es sind dies alle Metalloxyde, welche starke Basen bilden, namentlich die Oxyde des Zinks, Bleies, Kobalts, Nickels, Kupfers, Cadmiums; ferner Magnesia und die alkalischen Erden. Schwache Basen verlieren bei dem Siedepunkte des Wassers einen Theil der Salpetersäure, und bilden basische Salze, die im Wasser unlöslich sind. Es ist dies besonders bei dem Eisenoxyd der Fall, und auch bei dem Eisenoxydul, weil dasselbe durch die Einwirkung der Salpetersäure in Eisenoxyd umgewandelt wird. Der gröfste Theil des Eisenoxyds bleibt bei Befolgung der erwähnten Methode beim arseniksauren Quecksilberoxydul ungelöst zurück. Auch Manganoxydul wird in Oxyd verwandelt, und kann auf diese Weise nicht von der Arseniksäure geschieden werden; es ist indessen die Menge des während des Abdampfens entstehenden Oxyds sehr gering, da das vorhandene metallische Quecksilber die Oxydirung des Oxyduls zu Oxyd fast ganz verhindert. Auch Thonerde, welche sich wie Eisenoxyd verhält, kann auf diese Weise nicht von der Arseniksäure getrennt werden.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den genannten Metalloxyden können auf ähnliche Weise analysirt werden. Die arsenichte Säure verwandelt sich in ihnen durch die Behandlung mit Salpetersäure und durch das Abdampfen im Wasserbade bis zur Trockniss in Arseniksäure, und wird durch das Quecksilberoxydul vollständig von der Base getrennt.

Von fast allen Basen kann man die Arseniksäure auch durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol trennen. Da aber die meisten schwefelsauren Oxyde in Verbindung mit schwefelsaurem Ammoniak unlöslicher in Alkohol sind, als für sich allein, so verfährt man hierbei auf folgende Weise: Das arseniksaure Salz wird in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure bei sehr gelinder Temperatur so lange behandelt, bis die Masse einen dicken Syrup bildet; man setzt darauf eine dem angewandten Salze gleiche Menge von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, und erhitzt wiederum so lange, bis der gröfste Theil der überschüssigen Säure sich verflüchtigt hat. Nach dem Erkalten

wird die zähflüssige Masse in der möglichst geringsten Menge Wasser bei sehr gelinder Erwärmung aufgelöst, und die Lösung in eine grofse Menge von Alkohol vom specif. Gewicht 0,8 gegossen, wodurch sich sogleich ein fein krystallinisches Pulver abscheidet, das aus dem schwefelsauren Doppelsalze des Oxyds und des Ammoniaks, so wie aus dem überschüssigen schwefelsauren Ammoniak besteht. Die Arseniksäure und die überschüssige Schwefelsäure lösen sich in dem Alkohol auf.

Es ist unbedingt nöthig, die mit schwefelsaurem Ammoniak und Schwefelsäure behandelte Masse erst in sehr wenigem Wasser zu lösen, und nicht sogleich mit Alkohol zu übergiefsen; denn wenn man kein Wasser anwendet, so bildet sich eine harte Masse, die selbst nach mehrtägigem Digeriren mit Alkohol nicht aufgeweicht und von ihm durchdrungen werden kann.

Wenn das Ganze zwölf Stunden hindurch gestanden, und der Niederschlag sich abgesetzt hat, kann man auch noch Aether hinzusetzen, wodurch kleine Mengen der etwa aufgelösten schwefelsauren Salze vollständig gefällt werden; es entsteht indessen durch den Zusatz des Aethers gewöhnlich keine neue Trübung und in den meisten Fällen mag derselbe überflüssig sein.

Der Niederschlag wird filtrirt und mit Alkohol ausgesüfst. Man trocknet ihn, und glüht ihn so lange, bis alles schwefelsaure Ammoniak aus ihm verjagt ist, und das Gewicht des Rückstandes sich nicht mehr verändert. Da aber die meisten schwefelsauren Metalloxyde durch starkes Erhitzen einen Theil ihrer Schwefelsäure verlieren können, so ist es besser, die Base aus dem Rückstande nach Auflösung desselben in Wasser und einem Zusatze einer Säure nach Methoden, die im Vorhergehenden erörtert worden sind, zu bestimmen.

Wahrscheinlich lassen sich fast alle arseniksauren Salze, auch die alkalischen, auf diese Weise zersetzen. Am wenigsten vollständig scheinen die Verbindungen mit dem Eisenoxyd und der Thonerde nach dieser Methode zerlegt werden zu können. Genau ist aber erst die arseniksaure Magnesia nach derselben analysirt worden, und hierbei war das erhaltene Resultat ein sehr genaues.

Es ist am besten die Arseniksäure aus dem Verluste zu bestimmen. Man könnte sie zwar aus der alkalischen Flüssigkeit fällen, wenn man dieselbe mit sehr vielem Wasser verdünnt, und die Auflösung mit Ammoniak, Chlorammonium und einem Magnesia-

salze versetzt; es ist aber zweifelhaft, ob hierbei ein genaues Resultat erhalten werden kann. In jedem Falle muss so viel Wasser hinzugefügt worden sein, dass mit der arseniksauren Ammoniak-Magnesia nicht auch durch den Alkohol schwefelsaure Magnesia gefällt werden kann.

Trennung der arsenichten Säure und der Arseniksäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Von diesen Oxyden trennt man gewöhnlich die Säuren des Arseniks durch Schwefelammonium. Die Auflösung wird, wenn sie sauer ist, ammoniakalisch gemacht, worauf man eine hinlängliche Menge Schwefelammonium hinzusetzt. Wenn die Menge des Arseniks sehr bedeutend ist, lässt man Alles bei gelinder Wärme längere Zeit mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium digeriren, und bedeckt so lange das Glas mit einer Glasplatte. Bei grofsen Quantitäten von Arsenik ist es besser, die Digestion bei etwas stärkerer Hitze in einem Kolben vorzunehmen, der mit einem Korke nicht ganz luftdicht verschlossen wird. Nach dem vollständigen Erkalten werden die unlöslichen Schwefelmetalle filtrirt und mit Wasser, zu dem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist, ausgesüfst. Aus diesen Schwefelmetallen bestimmt man dann die Quantität der Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden angeführt sind. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch Fällung mit einer verdünnten Säure das Schwefelarsenik fällen, was aber, wie schon im Vorhergehenden bemerkt wurde, seine Schwierigkeiten hat, weshalb man besser so verfährt, wie Seite 399 gezeigt worden ist. — Die Trennung des Arseniks von den angeführten Metallen geschieht indessen oft durch Schwefelammonium nicht vollständig, wenn man nicht die darin unlöslichen Schwefelmetalle gehörige Zeit damit hat digeriren lassen. Es ist dies namentlich nach Brunner der Fall, wenn Kupferoxyd von Arseniksäure oder arsenichter Säure getrennt werden soll. Er räth, in diesem Fall aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelkupfer und Schwefelarsenik zu fällen, und den mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum zu trocknen und zu wägen. Man schmelzt ihn darauf mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, was Brunner in einem gläsernen Kolben zu bewirken räth, behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und scheidet das ungelöste Kupferoxyd ab. In der

abfiltrirten Flüssigkeit kann man entweder die Arseniksäure fällen, oder, nachdem sie sauer gemacht worden ist, die Schwefelsäure durch eine Baryterdeauflösung niederschlagen. Wenn man aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin enthaltenen Schwefels berechnet, so findet man die Menge des Arseniks durch den Verlust.

Auf dieselbe Weise kann man von den Säuren des Arseniks auch die Oxyde des Mangans, des Eisens, des Zinks und des Kobalts trennen, deren Schwefelmetalle in einem Ueberschusse von Schwefelammonium nicht aufgelöst werden. Aber sicherer ist es immer, diese Verbindungen nach der oben S. 398 angeführten Methode durch Schmelzen mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron zu zerlegen, wodurch in jedem Falle die Trennung vollständiger von statten geht. Nur wenn die Scheidung in Auflösungen bewirkt werden soll, ist die Anwendung des Schwefelammoniums weniger bedenklich; aber immer ist bei dieser Methode zu befürchten, dass die unlöslichen Schwefelmetalle noch kleine Mengen von Schwefelarsenik enthalten, was besonders dann der Fall ist, wenn die Digestion mit Schwefelammonium nicht hinlänglich lange gedauert hat, und keine höhere Temperatur dabei angewandt worden ist.

Was übrigens die Verbindung der Arseniksäure mit dem Silberoxyd betrifft, so kann diese auf die leichteste Weise so zerlegt werden, dass man sie in Salpetersäure auflöst, und aus der Auflösung durch Chlorwasserstoffsäure das Silberoxyd als Chlorsilber fällt. In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia bestimmen. — Verbindungen von Arsenik mit Silber werden ebenfalls in Salpetersäure, und zwar in starker aufgelöst, damit das Arsenik sogleich in Arseniksäure verwandelt wird, und die Auflösung eben so behandelt werden kann.

Eine Methode, die man sonst oft anwandte, und die auch noch jetzt bisweilen gebraucht wird, um die Arseniksäure von Basen zu trennen und quantitativ zu bestimmen, ist, dass man die arseniksaure Verbindung in Salpetersäure auflöst, darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzusetzt und Alles vorsichtig bis zur Trockniss abdampft; die überschüssige Salpetersäure wird dadurch verjagt, und von der trockenen Masse löst sich nur das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd und die früher an Arseniksäure, jetzt aber an Salpetersäure gebundene Base in Wasser auf, während das arseniksaure Blei-

oxyd ungelöst zurückbleibt. Man berechnet aus dem Gewichte des arseniksauren Bleioxyds die Menge der Arseniksäure dann gewöhnlich auf die Weise, dass man die Verbindung als aus $2\dot{Pb} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$ zusammengesetzt annimmt. Diese Annahme ist indessen in einigen Fällen nicht richtig, da bisweilen das arseniksaure Bleioxyd mehr Bleioxyd enthalten und basischer sein kann; man muss daher die Menge des Bleioxyds im erhaltenen arseniksauren Bleioxyd bestimmen, was leicht auf eine Weise geschehen kann, die sogleich weiter unten erörtert werden wird. Auch muss man, um die Menge der Base zu finden, das Bleioxyd erst aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernen. — Man sieht hieraus, dass diese Methode sich wegen ihrer Umständlichkeit wenig empfiehlt. In jedem Falle wird die Arseniksäure auf diese Weise von den Basen nicht so vollkommen abgeschieden, wie auf die oben Seite 400 angeführte vermittelst Salpetersäure und Quecksilber.

Löst sich die arseniksaure Verbindung in Essigsäure auf, so kann die Fällung des arseniksauren Bleioxyds durch eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd stattfinden. Man braucht in diesem Falle das Ganze nicht bis zur Trockniss abzudampfen, da das arseniksaure Bleioxyd in Essigsäure unlöslich ist. Aber jedenfalls muss das arseniksaure Bleioxyd nach dem gelinden Glühen und Wägen noch weiter untersucht und die Menge des Bleioxyds in ihm bestimmt werden.

Es darf aber, man mag die Arseniksäure durch eine Auflösung von salpetersaurem oder von essigsaurem Bleioxyd gefällt haben, in der Auflösung keine Chlorwasserstoffsäure vorhanden gewesen sein, weil sonst mit dem arseniksauren Bleioxyde auch Chlorblei fällt, welches mit jenem eine Doppelverbindung bildet, die durch Auswaschen auch mit sehr vielem Wasser nicht zerlegt werden kann.

In neueren Zeiten hat man, besonders durch die Untersuchungen von Walchner, gefunden, dass in allen ochrigen Absätzen von eisenhaltigen Mineralwassern, so wie in sehr vielen Eisenerzen sehr kleine Mengen von Arsenik, theils als arsenichte Säure, theils als Arseniksäure, enthalten sind, deren Gegenwart durch die gewöhnlichen quantativen Untersuchungen, namentlich durch die vermittelst des Löthrohrs aus früher angegebenen Gründen (I. Bd. Seite 372.) schwer zu entdecken sind. Aufser den kleinen Spuren von Arsenik sind, nach Will, in den

meisten oder wenigstens sehr vielen Eisenochern noch sehr kleine Mengen von Antimon, Zinn, Kupfer und Blei enthalten.

Wenn man den Eisenocher in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat, so muss man die filtrirte Auflösung zuerst mit schweflichter Säure erwärmen, und so lange digeriren, bis der Geruch derselben vollkommen verschwunden ist, worauf man dann Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe leitet. Die Anwendung der schweflichten Säure ist nöthig, theils um die etwa vorhandene Arseniksäure in arsenichte Säure zu verwandeln, theils um das Eisenoxyd zu Oxydul zu reduciren, weil sonst die grofse Menge des Schwefels in den gefällten Schwefelmetallen die Bestimmung des Arseniks erschweren würde. Der erhaltene bräunlichgelbe Niederschlag der Schwefelmetalle wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und nach dem Auswaschen im Wasserbade getrocknet.

Nach dem Wägen wird ein Theil des Niederschlags dazu bestimmt, um nach der oben S. 383 angegebenen Methode den Schwefelgehalt zu bestimmen. Man erfährt dadurch die Menge der fünf Metalle, die auf das später sich ergebende Gewicht des Eisenoxyds in dem Ocher enthalten ist, dessen Menge man ebenfalls bestimmen, oder auch unbestimmt lassen kann, wenn man nur das Verhältniss der fremden Metalle zum Eisenoxyd erfahren will. Der andere Theil der Schwefelmetalle wird darauf mit einer Auflösung von Schwefelkalium digerirt, wodurch Schwefelarsenik, Schwefelantimon und Schwefelzinn aufgelöst werden, während Schwefelblei und Schwefelkupfer ungelöst bleiben. Diese werden mit rauchender Salpetersäure behandelt, etwas Schwefelsäure hinzugefügt, und das schwefelsaure Bleioxyd vom schwefelsauren Kupferoxyd geschieden (S. 191), worauf letzteres mit Kalilösung gefällt wird. Aus der Lösung in Schwefelkalium werden die aufgelösten Schwefelmetalle durch eine verdünnte Säure gefällt, und nach dem Trocknen nach weiter unten zu beschreibenden Methoden geschieden.

Trennung der Arseniksäure und der arsenichten Säure von der Thonerde. — Diese Trennung kann weder durch Schmelzen der Verbindung mit kohlensauren Alkalien, oder mit einer Mengung derselben mit salpetersauren Alkalien, noch durch Schmelzen mit einer Mengung von kohlensauren Alkalien und Schwefel bewerkstelligt werden, auch nicht durch Auflösung der Verbindung in Salpetersäure und Behandlung derselben mit Quecksilber oder mit salpetersaurem Blei-

oxyd. Man muss, nach Auflösung der Verbindung in einer Säure, die arsenichte Säure durch Schwefelwasserstoffgas von der Thonerde scheiden, und auf dieselbe Weise auch die Arseniksäure, nachdem man sie durch schweflichte Säure in arsenichte Säure verwandelt hat. Man kann auch zu der Auflösung der Verbindung in einer Säure Weinsteinsäure hinzufügen, und die Arseniksäure nach der oben S. 399 angeführten Methode fällen. Arsenichte Säure muss vorher in Arseniksäure verwandelt werden.

Trennung der Arseniksäure und der arsenichten Säure von dem Bleioxyd, der Baryterde, der Strontianerde und der Kalkerde. — Diejenigen Basen, die mit Schwefelsäure Verbindungen bilden, die in Wasser oder in schwachem Weingeist unlöslich sind, können von der Arseniksäure auf eine sehr leichte und sichere Art getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden. Diese Basen sind: Baryterde, Kalkerde, Strontianerde und Bleioxyd. Sind diese Basen an Arseniksäure gebunden, und hat man die Verbindung im festen Zustande zu untersuchen, so bestimmt man erst das Gewicht derselben. Enthält sie Wasser, so muss sie, um die Menge desselben zu bestimmen, vor dem Wägen schwach geglüht werden. Man übergiefst sie darauf im gepulverten Zustande mit Schwefelsäure, und digerirt sie damit einige Zeit. Ist die Zersetzung vollendet, so setzt man, wenn die Base nur Baryterde ist, Wasser hinzu, filtrirt die schwefelsaure Baryterde ab, süfst sie aus, bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus den Gehalt an Baryterde; die Menge der Arseniksäure findet man dann sehr genau durch den Verlust. Ist die Base Kalkerde, Strontianerde oder Bleioxyd, so setzt man zu der Verbindung, nachdem sie durch Schwefelsäure zersetzt worden ist, nicht Wasser, sondern Weingeist; in diesem sind die schwefelsauren Verbindungen dieser Basen unlöslich; die ausgeschiedene Arseniksäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure lösen sich aber darin auf. Der hinzugesetzte Weingeist braucht nicht stark zu sein, besonders wenn man schwefelsaure Strontianerde und schwefelsaures Bleioxyd abscheiden will. Man filtrirt die schwefelsauren Salze, süfst sie mit Weingeist aus, bestimmt dann das Gewicht derselben, und berechnet daraus die Quantität der Basen. Die Menge der Arseniksäure findet man durch den Verlust.

Da die Basen im schwefelsauren Zustande sehr genau bestimmt werden können, so ist es nur in wenigen Fällen anzura-

then, in der von den schwefelsauren Basen abfiltrirten Auflösung die Arseniksäure zu bestimmen, zumal wenn diese Alkohol enthält. Will man dies indessen thun, so ist es wohl am besten, zu der alkoholischen Auflösung eine grofse Menge von Wasser zu setzen, und darauf Ammoniak, die Lösungen von einem Magnesiasalze und von Chlorammonium. Es muss aber so viel Wasser hinzugefügt worden sein, dass neben der arseniksauren Ammoniak-Magnesia nicht auch schwefelsaure Magnesia gefällt werde. — Wenn man die Verbindung der Arseniksäure mit der Baryterde nach der beschriebenen Methode zerlegt hat, so gelingt die directe Bestimmung der Arseniksäure sehr gut, weil bei der Zersetzung kein Weingeist angewandt zu werden braucht.

Ehe man indessen diese arseniksauren Verbindungen mit Schwefelsäure digerirt, ist es in den meisten Fällen gut, sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln, worin die neutralen und basischen arseniksauren Salze alle auflöslich sind; auch die sauren arseniksauren Verbindungen lösen sich darin auf, doch nur, wenn sie getrocknet sind. Manche saure arseniksauren Verbindungen, deren Basen Erden oder Metalloxyde sind, werden von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nach dem Glühen öfters nicht aufgelöst.

Die Verbindungen der arsenichten Säure mit den vier genannten Basen können ebenfalls sehr genau untersucht werden. Nach dem Trocknen wägt man sie, am besten in einer kleinen tarirten Schale oder in einem Tiegel von Porcellan und übergiefst sie mit reiner Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke. Das Ganze wird bei sehr schwacher Hitze, bei welcher die Säure selbst nicht zum gelindesten Kochen kommen darf, am besten im Wasserbade abgedampft, und darauf die trockene Masse bis zum anfangenden Glühen erhitzt, worauf sie gewogen wird. Man kann das Erhitzen und Wägen wiederholen, um zu sehen, ob das Gewicht der oxydirten Masse dasselbe bleibt. Erhitzt man dieselbe zu stark, so könnte von derselben bisweilen etwas Arseniksäure als arsenichte Säure und Sauerstoff verflüchtigt werden. Die erhaltene geglühte arseniksaure Verbindung wird durch Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf die Weise zersetzt, wie es so eben erwähnt worden ist. Nach Wägung der schwefelsauren Erde kann man alle Bestandtheile der arsenichtsauren Verbindung, auch den Gehalt an Wasser, das in allen arsenichtsauren Salzen enthalten ist, bestimmen. Das Gewicht der schwefelsauren Erde giebt die Menge der Base; zieht man dieses von

der Menge der oxydirten geglühten arseniksauren Masse ab, so erhält man die Menge der Arseniksäure in derselben, aus der man die der arsenichten Säure in der Verbindung berechnet. Was die angewandte Menge der arsenichtsauren Verbindung mehr beträgt, als die Menge der Base und der berechneten arsenichten Säure, besteht in Wasser.

Die Verbindungen der Arseniksäure und der arsenichten Säure mit den genannten vier Basen lassen sich auch sehr gut nach der oben S. 400 beschriebenen Methode durch Salpetersäure und Quecksilber zerlegen. Man erhält die Basen im salpetersauren Zustande. Die Auflösung des salpetersauren Bleioxyds braucht nur abgedampft, und die trockene Masse so lange geglüht zu werden, bis sie nicht mehr an Gewicht abnimmt, worauf reines Bleioxyd zurückbleibt. Die Auflösungen der salpetersauren alkalischen Erden müssen abgedampft, und die trockene Masse geglüht werden, bis alles Quecksilber daraus verjagt worden ist, worauf man die Erden mit Schwefelsäure übersättigen, und den Ueberschuss der Schwefelsäure durch schwaches Glühen forttreiben kann.

Die Verbindungen der alkalischen Erden mit Arseniksäure können auch durch Behandlung mit Chlorammonium auf die Weise zerlegt werden, wie es oben S. 291 bei der Trennung des Zinnoxyds von den Alkalien gezeigt worden ist, und wie es weiter unten bei der Trennung der Arseniksäure von den Alkalien gezeigt werden wird. Diese Trennung ist indessen schwieriger, als die Abscheidung der Alkalien; es gehört eine mehrmalige oft fünfmalige Behandlung mit Chlorammonium dazu, um die alkalische Erde vollständig in Chlormetall zu verwandeln. — Arseniksaures Bleioxyd kann aber durch Chlorammonium nicht zerlegt werden.

Trennung der Arseniksäure und der arsenichten Säure von den Alkalien. — Diese Scheidung kann zwar durch Schwefelwasserstoffgas bewirkt werden, aber besser gelingt dieselbe, wenn man die alkalischen Verbindungen mit Salpetersäure und Quecksilber auf die Weise behandelt, wie es oben S. 400 gezeigt worden ist. Aus der salpetersauren Auflösung der Alkalien kann man zuerst den gröfsten Theil des aufgelösten Quecksilberoxyduls durch Schwefelsäure abscheiden, und dann die Menge des Alkali's so bestimmen, wie es oben S. 351 bei der ähnlichen Trennung der Wolframsäure von den Alkalien gezeigt worden ist.

Diese Methode ist der vorzuziehen, nach welcher man die

Arseniksäure von den Alkalien vermittelst einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd trennt. Nach dieser löst man das arseniksaure Alkali in Wasser auf, und setzt die Bleioxydauflösung im Ueberschuss hinzu. Die Arseniksäure wird als arseniksaures Bleioxyd, das in Essigsäure unlöslich ist, völlig gefällt. Der Niederschlag wird abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen, doch ist es besser und mit weniger Umständen verknüpft, zu der Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zu setzen, und darauf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlensaures Salz niedergeschlagen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand. Man erhält das Alkali im kohlensauren Zustande. Wenn man das Gewicht desselben nicht mit grofser Genauigkeit bestimmen kann, wie dies z. B. beim kohlensauren Kali der Fall ist, so behandelt man es mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Schwefelsäure. — Die Menge der Arseniksäure ergiebt sich aus dem Verlust, wenn man sie nicht aus dem arseniksauren Bleioxyd nach der S. 408 angeführten Methode bestimmen will. In diesem Fall muss aber in der Auflösung des arseniksauren Alkali's keine Chlorwasserstoffsäure vorhanden gewesen sein, weil dann das arseniksaure Bleioxyd Chlorblei enthält.

Die beste, einfachste und leichteste Methode, die Menge des Alkali's in den arseniksauren Alkalien zu bestimmen, ist die, dass man sie mit Chlorammonium mengt, und das Gemenge glüht. Man verfährt dabei so, wie es oben S. 291 bei der Trennung des Zinnoxyds von den Alkalien gezeigt worden ist. Aber die Zersetzung der arseniksauren Alkalien durch Chlorammonium geschieht bei weitem leichter, als die der zinnsauren und antimonsauren. Gewöhnlich ist nach einer einmaligen Behandlung mit Chlorammonium die vollständige Zersetzung erfolgt. Das Alkali kann mit grofser Genauigkeit als Chlormetall bestimmt werden.

T r e n n u n g  d e s  A r s e n i k s  i n  L e g i r u n g e n  v o n  a n d e r e n  M e t a l l e n. — Hat man eine Verbindung von regulinischem Arsenik mit anderen Metallen zu untersuchen, so kann man die meisten dieser Metalle von dem Arsenik durch Chlor auf die Weise trennen, wie das Antimon dadurch von Metallen geschieden wird, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind; die Beschreibung dieser Methode findet man S. 309. Die regu-

linischen Arsenikverbindungen lassen sich indessen nicht so leicht durch Chlor zersetzen, wie die Verbindungen, welche Schwefelarsenik und Schwefelantimon mit anderen Schwefelmetallen bilden, von deren Zerlegung durch Chlor weiter unten beim Schwefel gesprochen werden soll. Wenn man von mancher Arsenikverbindung auch nur einige Grammen zur Untersuchung angewandt, und einen ganzen Tag hindurch Chlor über die erwärmte Verbindung hat streichen lassen, so ist oft noch ein Theil derselben unzersetzt in der Glaskugel geblieben. Behandelt man daher die nicht flüchtigen Chlormetalle mit Wasser, um sie darin aufzulösen, wenn sie darin auflöslich sind, so bleibt der unzersetzte Theil der Verbindung ungelöst zurück; die Menge desselben muss dann bestimmt und vom Gewichte der angewandten Quantität abgezogen werden. Wegen der langsamen Zersetzung der Arsenikmetalle ist die Untersuchung durch Chlor nur dann vorzüglich anwendbar, wenn die Metalle von der Art sind, dass ihre Oxyde weder durch Schwefelwasserstoffgas, noch durch Schwefelammonium von den Säuren des Arseniks getrennt werden können. Ist dies aber der Fall, so löst man die metallische Arsenikverbindung in Salpetersäure, in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali auf, oder man behandelt sie, wenn sie sehr wenig Arsenik enthalten, nach der S. 397. beschriebenen Methode.

Trennung des Arseniks vom Zinn. — Man kannte früher keine sichere Methode der Scheidung dieser beiden Metalle, in neuerer Zeit indessen sind mehrere Trennungsarten vorgeschlagen worden, durch welche man vollkommen genaue Resultate erlangen kann.

Wenn man beide Metalle im regulinischen Zustande von einander scheiden will, so kann man nicht durch bloſse Erhitzung die ganze Menge des Arseniks vom Zinn verjagen, auch wenn der Versuch in einer Atmosphäre von Wasserstoff- oder von Kohlensäuregas angestellt wird. Ein Theil desselben bleibt hartnäckig bei dem Zinn.

Sind beide Metalle vollkommen oxydirt, und man behandelt das arseniksaure Zinnoxyd bei erhöhter Temperatur mit Wasserstoffgas, so wird es durch dasselbe sehr leicht reducirt, und das Arsenik aus dem reducirten Zinne ausgetrieben, aber auch dieses enthält noch Arsenik, selbst wenn bei der Reduction eine sehr starke Hitze angewandt worden ist.

Wenn eine Legirung von Zinn und Arsenik mit Salpeter-

säure gekocht wird, so wird, wie Levol gefunden hat, der ganze Arsenikgehalt beim Zinnoxyd als arseniksaures Zinnoxyd zurückgehalten, wenn der Gehalt des Arseniks in der Legirung nicht mehr als 5 Procent beträgt. In der sauren Flüssigkeit ist dann keine Spur von Arsenik mehr zu entdecken. Nach dem Trocknen gleicht die unlösliche Verbindung dem grob gestofsenen Glase; durchs Glühen wird sie schwarz. Der Arsenikgehalt in der Legirung kann selbst bis zu 8 Procent steigen, ohne dass die Salpetersäure Arseniksäure oder arsenichte Säure enthält; ist aber der Arsenikgehalt noch gröfser, so wird dieser Ueberschuss von der Salpetersäure aufgenommen.

Hierauf gründet Levol (Ann. de Chim. et de Phys. 3te Reihe Bd. 16. S. 493.) eine Methode zur Scheidung des Zinns vom Arsenik, welche nur die grofse Unbequemlichkeit hat, dass man das Arsenik nicht mit einem Male, sondern durch mehrere Operationen erhält.

Er setzt die Legirung in möglichst dünnen Scheiben der Einwirkung einer etwas starken Salpetersäure aus, aber zuerst nur in der Kälte, damit zuerst Zinnoxydul entstehen kann, worauf dann später dasselbe durchs Kochen höher zu Zinnoxyd oxydirt wird. Das arseniksaure Zinnoxyd wird abfiltrirt, und aus der filtrirten salpetersauren Flüssigkeit das aufgelöste Arsenik bestimmt.

Das arseniksaure Zinnoxyd wird nach dem Trocknen und Wägen in einem kleinen Schiffchen von Glas, welches man in eine weite Glasröhre schiebt, mit Wasserstoffgas behandelt, das man über die Verbindung leitet, während die Glasröhre durch ein Kohlenfeuer zur dunklen Rothgluth gebracht wird. Um das Wasserstoffgas ganz frei von Arsenik anzuwenden, wird es zuvor durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd geleitet. Es sublimirt sich metallisches Arsenik als ein Metallspiegel an dem kälteren Theil der Glasröhre, während das Zinn zu geschmolzenen Kügelchen reducirt wird. Das Stück der Glasröhre, auf welcher das Arsenik sich angesetzt hat, wird abgeschnitten, gewogen, das Arsenik daraus aufgelöst, und die Glasröhre wieder gewogen; der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Arseniks. — Levol schreibt nicht vor, aus dem ausströmenden Wasserstoffgas, das eine sehr kleine Menge von Arsenikwasserstoff enthalten muss, das Arsenik zu gewinnen. Es würde dies am besten gelingen, wenn man es durch eine gewogene Menge von metallischem Kupfer leitete, das man zum Glühen bringt, und in wel-

ches man auch das erhaltene metallische Arsenik als Dampf zu leiten hätte, um die ganze Menge des verflüchtigten Arseniks auf einmal zu erhalten. Die Art, wie diese Operation auszuführen ist, ist im ersten Theile beschrieben worden.

Das reducirte arsenikhaltige Zinn wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die Mengung des sich entwickelnden Wasserstoffgases und des Arsenikwasserstoffgases zuerst durch eine Auflösung von Kalihydrat geleitet, um sie von allem Chlorwasserstoffgas zu befreien, und sodann durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, in welcher sich das Arsenik als arsenichte Säure auflöst, während metallisches Silber gefällt wird.

In der chlorwasserstoffsauren Auflösung des Zinns bleibt etwas fester Arsenikwasserstoff ungelöst, der gut von allem Zinnchlorür ausgewaschen werden mus. Man übergiefst ihn auf dem Filtrum mit einigen Tropfen Salpetersäure, und löst ihn darin auf.

Aus der salpetersauren Silberoxydauflösung fällt man durch die Auflösung eines alkalischen Chlormetalls das Silberoxyd als Chlorsilber. Die filtrirte Auflösung, welche arsenichte Säure enthält, vermischt man mit der Auflösung des festen Arsenikwasserstoffs, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas Schwefelarsenik, das Levol als $AsS_3$ berechnet.— Berzelius macht darauf aufmerksam, dass es vortheilhafter wäre, das durch Chlorwasserstoffsäure entwickelte Arsenikwasserstoffgas über eine gewogene Menge von glühendem Kupfer zu leiten, um die Menge des Arseniks zu bestimmen. Es muss dann aber immer noch die kleine Menge des Arseniks in dem festen Arsenikwasserstoff bestimmt werden, der bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleibt.

Levol wendet die von ihm selbst beschriebene Methode an, um die kleine Menge des Arseniks im Kupfer zu bestimmen. Es löst dasselbe in Salpetersäure auf, und setzt zu der Auflösung so viel von einer kalt bereiteten Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul hinzu, dass nach dem Kochen das entstandene Zinnoxyd alles Arsenik als arseniksaures Zinnoxyd abscheiden kann, welches sodann nach der angegebenen Methode untersucht wird.

Wenn ein käufliches Zinn, aufser sehr kleinen Mengen von Arsenik, keine anderen Metalle enthält, so kann man es sogleich in Chlorwasserstoffsäure auflösen, in dem entweichenden Arsenikwasserstoffgas den Gehalt an Arsenik, und sodann auch das Arsenik in dem ungelösten festen Arsenikwasserstoff bestimmen. Da aber das käufliche Zinn zugleich immer kleine Mengen von

Kupfer und von Blei enthält, so muss es mit Salpetersäure behandelt werden, wobei das Zinnoxyd mit der ganzen Menge des Arseniks, die in Arseniksäure verwandelt worden ist, ungelöst zurückbleibt. Der Rückstand wird nach der beschriebenen Methode behandelt.

Statt der Methoden der Trennung des Arseniks vom Zinn, die Levol angegeben hat, kann man sich anderer bedienen, welche ein schnelleres und zugleich ein sehr genaues Resultat geben.

Soll eine Verbindung von Zinn und Arsenik im metallischen Zustande untersucht werden, so mengt man die möglichst fein zertheilte Legirung in einem nicht zu kleinen Porcellantiegel mit 5 Theilen trockenem kohlensauren Natron und eben so vielem Schwefel innig zusammen, und schmelzt das Gemenge bei einer nicht zu starken Hitze über der Spirituslampe. Hat es eine tief dunkelbraune Farbe angenommen, und schäumt es nicht mehr, so giebt man eine starke Glühhitze, und unterhält dieselbe so lange, bis die ganze Masse ganz dünnflüssig geworden ist, und keine Blasen mehr wirft. Nach dem Erkalten weicht man sie in heifsem Wasser auf. Der Porcellantiegel wird hierbei nicht angegriffen. Die Masse ist vollständig in Wasser löslich, bisweilen bleibt jedoch ein sehr geringer schwarzer, aus Schwefeleisen bestehender Rückstand, dessen Eisen theils in der Legirung enthalten war, theils auch durch das Feilen in die Masse gekommen sein konnte. Man kann diese Spur von Schwefeleisen abfiltriren; es lässt sich selbst mit reinem Wasser aussüfsen. Nach dem Auswaschen verwandelt es sich durchs Glühen in Eisenoxyd, aus welchem man den Eisengehalt berechnen und von dem Gewichte der Legirung abziehen kann. Die vom Schwefeleisen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer grofsen Menge von Wasser verdünnt, und vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch ein voluminöser röthlich brauner Niederschlag von Schwefelzinn und Schwefelarsenik entsteht. Man erwärmt das Ganze bei sehr gelinder Hitze so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, und filtrirt den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum. Man süfst ihn zuerst mit Wasser aus, das man mit einer sehr geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure versetzt, und zuletzt mit reinem Wasser. Darauf trocknet man ihn so lange, bis er ein geringes Volumen einnimmt, und erwärmt ihn dann im Platintiegel bei 100° so lange, bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt.

Hat man zum Fällen der Schwefelmetalle statt der Chlorwasserstoffsäure verdünnte Schwefelsäure angewandt, so ist der Niederschlag bei weitem voluminöser; das Trocknen desselben ist mit einem grofsen Zeitverlust verknüpft, auch wird das Filtrum weit stärker von der Schwefelsäure als von der Chlorwasserstoffsäure angegriffen.

Nach dem Trocknen und Wägen der Schwefelmetalle bringt man einen Theil derselben in eine gewogene, auf beiden Seiten mit Röhren von verschiedenem Durchmesser versehene Glaskugel. Der der einen kann klein sein, der der anderen muss einen Viertelzoll grofs sein, um nicht verstopft zu werden. Man bestimmt darauf das Gewicht derselben mit den Schwefelmetallen und biegt dann das weite Glasrohr der Kugelröhre zu einem rechten oder vielmehr etwas stumpfen Winkel und führt den gebogenen Theil in Ammoniakflüssigkeit, welche in einem Glas oder besser in einem Glaskolben enthalten ist. Man bringt darauf die Kugelröhre mit einem Apparat in Verbindung, in welchem Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, das zum Trocknen durch eine Röhre mit Chlorcalcium streicht.

Wenn der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoffgas angefüllt ist, so erwärmt man die Kugel zuerst gelinde, und nach und nach stärker. Es sublimirt sich Schwefelarsenik und Schwefel, die man beide durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Ammoniakflüssigkeit zu treiben muss. Das Schwefelarsenik wird in dem Ammoniak aufgelöst; der Schwefel aber, wenn er als Dampf oder als flüssiger Schwefel mit dem Ammoniak in Berührung kommt, scheidet sich aus, wird jedoch in dem Maafse als das Ammoniak vom Schwefelwasserstoffgas in Schwefelammonium verwandelt wird, ebenfalls gelöst. Man fährt mit dem Erhitzen der Schwefelmetalle, und mit dem Darüberleiten des Gases so lange fort, als sich noch ein Anflug von einem gelben Sublimate bildet. Um dies gut beurtheilen zu können, treibt man das in der Glasröhre befindliche Sublimat nach dem Kolben zu, und erhitzt darauf die Kugel etwas minder stark; zeigt sich dann kein neuer Anflug, so ist die Operation beendet. Man darf die Kugel hierbei deshalb nicht zu stark erhitzen, weil bei zu starker Glühhitze das Schwefelwasserstoffgas selbst zum Theil zersetzt und Schwefel abgeschieden wird, dessen Absetzen zu der Vermuthung Veranlassung geben kann, dass die Operation noch nicht beendet sei.

Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates, schneidet

man die Glasröhre, in welcher ein Theil von dem Sublimate enthalten ist, nicht weit von der Kugel ab. Das in der Röhre Enthaltene lässt sich nicht durch Abspülen oder durch mechanische Mittel vom Glase trennen; man zerschneidet daher die Röhre in mehrere Stücke und legt sie in eine Auflösung von Kalihydrat. Wenn man sie damit erwärmt, wird das Sublimat mit der gröfsten Leichtigkeit aufgelöst. Nach dem Abspülen der Glasröhren vereinigt man die Flüssigkeit mit der im Kolben befindlichen Ammoniakflüssigkeit, und übersättigt das Ganze vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure; ohne den entstandenen Niederschlag abzufiltriren, setzt man chlorsaures Kali nach und nach hinzu und erwärmt sehr gelinde. Das Arsenik oxydirt sich zu Arseniksäure, der gröfste Theil des Schwefels bleibt aber ungelöst. Wenn man sieht, dass das nicht Oxydirte Schwefel ist und kein Arsenik mehr enthält, so wird es abfiltrirt. Man übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fällt in ihr nach der oben S. 387 beschriebenen Methode arseniksaure Ammoniak-Magnesia, die man bei 100° C. trocknet, und aus deren Gewicht man den Arsenikgehalt berechnet.

Der in der Kugel enthaltene Rückstand ist von schwarzbrauner Farbe und besteht aus Schwefelzinn. Aus dem Gewichte desselben lässt sich der Zinngehalt nicht berechnen, da in ihm immer etwas mehr Schwefel ist, als die Verbindung $SnS$ enthält. Man schüttet das Schwefelmetall daher aus der Kugel in einen kleinen tarirten Porcellantiegel, befeuchtet es mit etwas Salpetersäure, und verwandelt es durch vorsichtiges Rösten auf die oben S. 284 beschriebene Weise in Zinnoxyd. Man muss so lange erhitzen, bis das Gewicht des Zinnoxyds sich nicht mehr verändert; dann berechnet man aus demselben den Gehalt des Zinns. — Aus den aus einem Theile der Schwefelmetalle enthaltenen Mengen von Arsenik und Zinn berechnet man die in der ganzen Menge derselben.

Diese Methode giebt, wenn sie nur einigermafsen mit Sorgfalt ausgeführt wird, sehr genaue Resultate.

Elsner wollte die Trennung des Zinns vom Arsenik auf die Weise bewerkstelligen, dass er in der Auflösung beider Metalle dieselben durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetalle verwandelte, welche er aber mit Wasserstoffgas zu behandeln vorschlug. Dadurch werden jedoch beide zum Theil reducirt, und das rückständige Zinn enthält Arsenik, das durch blofse Erhitzung aus demselben nicht verflüchtigt werden kann.

Wollte man eine Legirung von Zinn und Arsenik unmittelbar mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, um beide Metalle in Schwefelmetalle zu verwandeln, die durchs Erhitzen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas getrennt werden können, so würde man seinen Zweck nur sehr unvollständig erreichen, weil die Verwandlung der Metalle in Schwefelmetalle auf diese Weise nur unvollkommen von Statten geht.

Hat man indessen die beiden Metalle im oxydirten Zustande, so geht es sehr gut an, die Oxyde auf dieselbe Art, wie die Schwefelmetalle in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas zu erhitzen. Diese Methode giebt dieselben genauen Resultate, wie wenn man die Metalle erst in Schwefelmetalle verwandelt.

Man kann deshalb auch die Legirung von Arsenik und Zinn, statt sie mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel zu schmelzen, vorsichtig im fein zertheilten Zustande mit Salpetersäure übergiefsen, um sie zu oxydiren. Man thut dies am besten in einem gröfseren Porcellantiegel, der ungefähr sechs Loth Wasser fassen kann, in welchem man die fein zertheilte Legirung mit Salpetersäure tropfenweise übergiefst, während man den Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt hält. Man fährt mit dem allmäligen Zutröpfeln der Säure fort, bis die heftige Einwirkung vorüber ist, und die Legirung sich in ein trockenes weifses Pulver verwandelt hat. Man setzt dann zur vollständigen Oxydation noch mehr Salpetersäure hinzu, und dampft das Ganze in einem Wasserbade bis zur Trockniss ein. Die trockenen Oxyde bringt man in einen kleinen tarirten Platintiegel, spült den Porcellantiegel mit Wasser sorgfältig aus, dampft wieder im Wasserbade ein, und trocknet sie im Luftbade bei 100° C. so lange, bis sie ihr Gewicht nicht mehr verändern. Man bringt dann eine gewogene Menge in eine Kugelröhre, von der S. 416 beschriebenen Einrichtung, und behandelt sie mit Schwefelwasserstoffgas ganz auf dieselbe Weise, wie dies oben bei den Schwefelmetallen gezeigt worden ist.

Wenn man bei der Trennung des Zinns vom Arsenik nur die Menge des ersteren Metalls unmittelbar, und die des Arseniks durch den Verlust bestimmen will, so kann dies nach folgender Methode geschehen. Die Legirung wird auf die so eben beschriebene Weise durch Salpetersäure oxydirt, die trockenen Oxyde in einen kleinen Porcellantiegel gebracht, und der Rückstand in dem gröfseren Tiegel mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ausgespült, worauf man wiederum im Wasserbade das Ganze in dem

kleinen Tiegel bis zur Trockniss abdampft. Die trockene Masse mengt man mit gleichen Theilen von kohlensaurem Natron und von Cyankalium und schmelzt das Gemenge, wodurch das reducirte Arsenik verflüchtigt wird. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so hinterlässt sie einen grauen Rückstand ungelöst. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, entwickelt eine grofse Menge von Cyanwasserstoffsäure, und giebt einen starken Niederschlag von Zinnoxyd. Man leitet durch die zinnoxydhaltige Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, wodurch alles Zinn als Schwefelzinn ausgeschieden wird. — Der graue Rückstand, der aus metallischem und oxydirtem Zinn besteht, wird mit Salpetersäure erhitzt und dadurch oxydirt; durch nachherige Erhitzung mit Chlorwasserstoffsäure wird er in Wasser nicht löslich, weil, wegen des Schmelzens mit kohlensaurem Natron, diejenige Modification des Zinnoxyds entstanden ist, welche der Einwirkung fast aller Reagentien widersteht und nur durch eine lange Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelzinn verwandelt werden kann (Th. I., S. 253.). Man verdünnt daher das Ganze mit Wasser, und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoffgas hindurch. Die beiden erhaltenen Niederschläge, welche übrigens nicht gelb, sondern rothbraun aussehen, werden gemeinschaftlich filtrirt, und nach dem Auswaschen und Trocknen, beim Zutritt der Luft, in Zinnoxyd verwandelt. Wenn die Menge des erhaltenen Schwefelzinns bedeutend, und dasselbe sehr voluminös ist, so thut man oft gut, nach dem Glühen des Schwefelzinns dasselbe mit etwas Salpetersäure zu befeuchten, und dann vorsichtig und unter Zusetzen von etwas kohlensaurem Ammoniak mit dem Glühen fortzufahren.

Man erhält nach dieser Methode zwar ein Zinnoxyd, das ganz arsenikfrei ist; da aber das Schmelzen wegen der Anwesenheit des Arseniks nicht füglich in einem Platintiegel geschehen kann, sondern in einem Porcellantiegel vorgenommen werden muss, so wird dieser, selbst wenn er von Berliner Porcellan ist, etwas angegriffen. Nur dies ist der Grund, weshalb man etwas Zinnoxyd mehr erhält, als man eigentlich erhalten sollte. Denn das Zinnoxyd enthält etwas von der Porcellanmasse, von welcher es nicht getrennt werden kann, da es sich nicht vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflösen lässt. Es kann indessen beim vorsichtigen Schmelzen die Menge dieser Verunreinigung nur sehr gering sein, und dann oft weit weniger als ein Procent be-

tragen, so dass diese Methode dennoch in einigen Fällen schon der Leichtigkeit wegen, mit welcher sie auszuführen ist, angewandt werden kann.

Das Arsenik kann aus dem Verluste auch durch folgende leichtere Methode gefunden werden. Man verwandelt beide Metalle in Schwefelmetalle, entweder durchs Schmelzen der Metalle oder ihrer Oxyde mit kohlensaurem Natron und Schwefel, und Behandlung der aufgelösten geschmolzenen Masse mit Wasser, oder indem man durch die saure Auflösung der aufgelösten Oxyde Schwefelwasserstoffgas leitet. Der getrocknete Niederschlag der Schwefelmetalle wird in einem mit einem Porcellandeckel bedeckten Porcellantiegel zuerst einer geringen und darauf einer stärkeren Hitze, welche bis zur Rothgluth gesteigert werden muss, ausgesetzt, dadurch verflüchtigt sich das Schwefelarsenik vollständig, und es bleibt schwarzes Schwefelzinn zurück, welches man durch Erhitzen an der Luft auf die S. 284 angegebene Weise in Zinnoxyd verwandelt. Das Resultat, das man nach dieser Methode erhält, ist ein genaueres als das durch Cyankalium erhaltene.

Hat man nun nach irgend einer Methode das Zinn vom Arsenik getrennt, so ist es rathsam, das erhaltene Zinnoxyd nach dem Wägen auf einen Arsenikgehalt zu untersuchen. Dies geschieht am besten auf die Weise, dass man einen Theil des Zinnoxyds mit etwas kohlensaurem Natron und Cyankalium in einem Agatmörser zusammen reibt, und das Gemenge in einer Glasröhre von etwas schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, durch die Flamme der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge mit der Vorsicht schmelzt, dass das entweichende Wasser nicht an die glühende Stelle zurückfließen und das Glas sprengen kann. Enthält das Zinnoxyd auch nur die geringsten Mengen von Arsenik, so zeigt sich an der kalten Stelle der Glasröhre ein metallischer Spiegel von Arsenik. Wenn man indessen nach den zuletzt angegebenen Methoden mit Vorsicht das Zinn vom Arsenik getrennt hat, so wird man es vollkommen frei von jeder Spur von Arsenik finden.

Andere Methoden, die Trennung des Zinns vom Arsenik zu bewerkstelligen, geben keine genauen Resultate. Es ist schon oben Seite 413 angeführt worden, dass eine Trennung beider Metalle vermittelst Salpetersäure nicht gelingt, indem das entstandene Zinnoxyd oft einen Theil, oft die ganze Menge des

Arseniks der Legirung enthalten kann. Aber auch wenn man beide Metalle in Königswasser auflöst, die Auflösung mit einer grofsen Menge von Wasser (dem 50fachen Volumen) verdünnt, und das aufgelöste Zinnoxyd durch Schwefelsäure zu fällen sucht, so enthält der Niederschlag des schwefelsauren Zinnoxyds eine grofse Menge von Arsenik. Es geht auch nicht an, aus der Auflösung beider Metalle in Königswasser das Zinnoxyd durch kohlensaure Kalkerde zu fällen, selbst bei einem grofsen Zusatz von Chlorammonium, welches sonst auf die vollständige Fällung des Oxyds durch kohlensaure Kalkerde nicht hinderlich einwirkt, wohl aber die Fällung der arseniksauren und arsenichtsauren Kalkerde verhindert. Das gefällte Zinnoxyd enthält dessen ungeachtet eine wiewohl geringe Menge von Arsenik. Eben so wenig glückt auch die Fällung beider Metalle durch kohlensaure Baryterde.

Trennung des Arseniks vom Antimon. — Die Trennung des Arseniks vom Antimon ist wie die vom Zinn mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Sind indessen beide Metalle im regulinischen Zustande mit einander vereinigt, so kann man schon durch blofses Erhitzen beim Ausschluss der atmosphärischen Luft das Arsenik vom Antimon trennen, indem das Arsenik von diesem abdestillirt wird. Das Antimon ist aber vielleicht das einzige Metall, von welchem durch blofse Erhitzung die ganze Menge des Arseniks abgetrieben werden kann.

Um daher Antimon vom Arsenik zu trennen, ist es am besten, die Legirung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas zu glühen. Es ist nicht rathsam, die Operation in Wasserstoffgas vorzunehmen, weil dadurch immer ein kleiner Theil des Antimons als Antimonwasserstoffgas verflüchtigt werden könnte. Man kann sich dazu eines Apparats bedienen, wie er S. 80 abgebildet ist. Genauere Resultate würde man wohl erhalten, wenn man die Legirung in einer Kugelröhre erhitzt, also einen Apparat benutzt, wie er S. 150. abgezeichnet ist. Wenn die Menge des Arseniks bedeutend ist, muss man hierbei darauf sehen, dass die hintere Glasröhre, welche an die Glaskugel *e* angelöthet ist, nicht von zu geringem Durchmesser sei. Sobald der Apparat mit Kohlensäuregas angefüllt ist, erhitzt man die Glaskugel *e*, und fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als sich noch metallisches Arsenik in der hinteren Glasröhre absetzt. Mit einer kleinen Spirituslampe treibt man das Arsenik immer weiter aus der Röhre fort, bis sie rein davon ist. Wenn das Arsenik vollständig aus der

Röhre getrieben ist, lässt man die Glaskugel erkalten, während das Kohlensäuregas noch immer hindurch geleitet wird. Darauf wägt man diese mit dem zurückgebliebenen metallischen Antimon, und findet so die Menge des Arseniks durch den Verlust. Es ist hierbei nothwendig, keine gar zu starke Hitze zu geben, damit sich nicht etwas Antimon mit verflüchtigt. Uebrigens versteht es sich von selbst, dass man, der Gesundheit wegen, bei diesem Versuche sehr vorsichtig sein muss, um nicht etwas von den Arsenikdämpfen einzuathmen. Die Operation muss daher auch nicht in einem Zimmer des Laboratoriums, sondern unter einem Rauchfange angestellt werden. — Fast alles in der Natur unter dem Namen Scherbenkobalt vorkommende Arsenik enthält kleine Quantitäten von Antimon, die auf die so eben beschriebene Weise bestimmt werden können.

Sind indessen Antimon und Arsenik in einer Flüssigkeit aufgelöst, oder sind beide Metalle im festen Zustande noch mit anderen Substanzen verbunden, so dass die so eben beschriebene Methode der Scheidung nicht angewandt werden kann, so pflegte man ehemals folgende Methoden der Trennung anzuwenden: Man behandelte die gepulverte Legirung mit Salpetersäure so lange, bis sie vollständig oxydirt war, verdünnte darauf das Ganze mit Wasser, und filtrirte die in der Salpetersäure unlösliche Antimonsäure und antimonichte Säure von der aufgelösten arsenichten Säure ab. Diese Auflösung versetzte man noch mit etwas Ammoniak, womit man dieselbe genau sättigen musste, um die geringe Menge der aufgelösten antimonichten Säure zu fällen. Oder man behandelte auch die gepulverte Legirung vom Antimon und Arsenik mit Königswasser, dampfte die saure Auflösung, zur Verjagung der Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, bis zur Trockniss ab, ohne dabei die Masse zu stark zu erhitzen, und trennte die Antimonsäure von der Arseniksäure durch Wasser. Die kleine Menge der aufgelösten Antimonsäure fällte man aus der Auflösung dadurch, dass man dieselbe genau mit Ammoniak sättigte. — Beide Methoden geben jedoch deshalb durchaus keine genauen Resultate, weil in der erhaltenen ungelösten Antimonsäure eine nicht unbeträchtliche Menge von arsenichter Säure oder von Arseniksäure zurückbleibt. Sie können daher durchaus nicht bei quantitativen Analysen angewandt, sondern höchstens nur bisweilen bei qualitativen Untersuchungen mit Vortheil gebraucht werden.

Besser kann man folgendermafsen verfahren: Man verdünne

die Auflösung beider mit einer hinreichenden Menge Wasser, weshalb man sie vorher mit Weinsteinsäure versetzen muss, weil sie sonst durchs Verdünnen milchicht werden würde. Besteht die zu untersuchende Verbindung aus regulinischen Metallen, so muss man sie zuerst in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit Hülfe von chlorsaurem Kali auflösen, die Auflösung mit Weinsteinsäure versetzen und darauf mit Wasser verdünnen. Darauf verwandelt man in der Auflösung die Metalle in Schwefelmetalle, welche man in Wasserstoffgas erhitzt. Man leitet zu diesem Zweck durch die Auflösung so lange Schwefelwasserstoffgas, bis sie ganz damit gesättigt ist, worauf man sie so lange stehen lässt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Wenn in der Auflösung Arseniksäure enthalten war, so sieht man deutlich, dass zuerst das Schwefelantimon und später erst das Schwefelarsenik gefällt wird, so dass zuerst eine oranienrothe Schicht entsteht, die nachher von einer hellgelben Schicht bedeckt wird. Es ist nöthig, durch fleifsiges Umrühren mit einem Glasstabe beide mit einander gut zu mengen, ehe man sie filtrirt. Besser ist es, in der Auflösung vor dem Zusetzen der Weinsteinsäure die Arseniksäure durch schweflichte Säure in arsenichte Säure zu verwandeln.

Das Filtriren der Schwefelmetalle geschieht durch ein gewogenes Filtrum, auf welchem man sie bei einer Temperatur von noch nicht 100° C. so lange trocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Wenn nun das Gewicht der Schwefelmetalle bestimmt ist, schüttet man einen beliebigen Theil davon, etwa die Hälfte, in ein Becherglas; darauf erwärmt man das rückständige Schwefelmetall mit dem Filtrum wiederum höchst gelinde, und wägt es, wodurch sich die Menge der Schwefelmetalle ergiebt, die zur weiteren Untersuchung genommen wird. Diese oxydirt man in dem Becherglase sehr vorsichtig durch Königswasser, oder durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali. Die Auflösung derselben versetzt man darauf mit Weinsteinsäure und verdünnt sie mit Wasser; hat sich Schwefel hierbei abgeschieden, so filtrirt man diesen von der Flüssigkeit ab, und bestimmt die Menge desselben. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum die entstandene Schwefelsäure. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man den darin befindlichen Gehalt an Schwefel, zu welchem man noch die Menge Schwefel hinzurechnet, welche durch das Königswasser nicht oxydirt worden ist.

Wenn man nun so den Gehalt an Schwefel in einer gewogenen Menge der Schwefelmetalle bestimmt hat, ergiebt sich das gemeinschaftliche Gewicht des Antimons und des Arseniks leicht.

Ein anderer Theil der erhaltenen Schwefelmetalle wird in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas auf eine ähnliche Weise behandelt, wie das Schwefelantimon, wenn darin die Menge des Antimons bestimmt werden soll. Die nähere Beschreibung findet man S. 298. Es ist am besten sich einer Glaskugel zu bedienen. Nachdem man sie gewogen hat, füllt man sie mit einer beliebigen Menge der erhaltenen getrockneten Schwefelmetalle an; darauf reinigt man die Glasröhren mit der Fahne einer Feder sehr sorgfältig, und wägt das Ganze von Neuem, wodurch man die Menge der Schwefelmetalle erfährt, die zum Versuche angewandt wird Wenn der Apparat zusammengesetzt und mit Wasserstoffgas angefüllt ist, erhitzt man die Kugel erst allmälig und dann stärker. Es entweicht zuerst der überschüssige Schwefel des Schwefelantimons; darauf sublimirt sich Schwefelarsenik, von dem ein Theil durch die Einwirkung des Wasserstoffgases in metallisches Arsenik verwandelt wird. Man trägt Sorge, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe alles Sublimirte aus der Röhre zu treiben. Sehr nothwendig ist es, die Glaskugel nicht zu lange stark zu erhitzen, weil sonst mit dem sublimirten Arsenik leicht auch Antimon fortgehen kann; doch darf man wiederum keine zu schwache Hitze geben, weil dann die Reduction nicht vollständig geschieht. Das zurückgebliebene Antimon wird gewogen.

Wenn man die gehörige Vorsicht beobachtet, giebt diese Methode ein Resultat, mit welchem man sonst zufrieden sein musste; aber es ist nicht zu verhindern, dass mit den Dämpfen des Schwefelarseniks und des Arseniks etwas Antimon sich verflüchtigt, das als Antimonwasserstoffgas entweicht, wie dies S. 299. bemerkt worden ist, wo auch angeführt wurde, wie es einzurichten ist, um diese Fehlerquelle so klein als möglich zu machen.

Man kann zu dieser Operation auch einen Apparat anwenden, wie er S. 80. abgebildet ist, aber mit der S. 299. beschriebenen Abänderung. Dadurch wird zwar die Operation sehr vereinfacht, allein man erhält doch genauere Resultate, wenn man das Erhitzen der Schwefelmetalle in einer Glaskugel ausführt.

Da man auf diese Weise den Antimongehalt in den erhaltenen Schwefelmetallen erfährt, und durch einen anderen Ver-

such schon den Schwefelgehalt in denselben bestimmt hat, so ergiebt sich die darin befindliche Menge Arsenik durch den Verlust.

Es ist nöthig, das Schwefelarsenik in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas von dem Antimon abzutreiben, weil bei einer Destillation auch in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelantimon wegen der Flüchtigkeit desselben mit dem Schwefelarsenik davon geht. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass man bei der angeführten Methode Sorge tragen muss, nichts von den Arsenikdämpfen einzuathmen.

Man sieht ein, dass nach dieser Methode der geringste Gehalt an Antimon im Schwefelarsenik leichter aufgefunden und gewogen werden kann, als sich ein geringer Gehalt an Arsenik im Schwefelantimon bestimmen lässt.

Da Schwefelantimon, sowohl das, welches der antimonichten Säure, als auch das, welches der Antimonsäure entspricht, durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure vollständig unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, besonders bei Anwendung einer ganz geringen Hitze, zersetzt wird, die den beiden Säuren des Arseniks entsprechenden Schwefelverbindungen hingegen hartnäckig der Einwirkung der concentrirtesten Chlorwasserstoffsäure auch bei erhöhter Temperatur widerstehen, so kann man Antimon und Arsenik auch auf die Weise trennen, dass man beide Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, und diese in einem Kolben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergiefst. Man lässt diese Säure erst kalt einwirken, darauf aber unterstützt man die Einwirkung durch eine gelinde Hitze. Der Kolben muss sehr geräumig sein, damit durch das Erhitzen nicht Chlorantimon sich verflüchtigen kann. Wenn das Schwefelarsenik von rein gelber Farbe zurückgeblieben ist, setzt man Weinsteinsäure und Wasser hinzu, um dasselbe filtriren und aussüfsen zu können. Aus der Auflösung fällt man das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas.

Das Schwefelarsenik braucht in den meisten Fällen nicht gewogen zu werden. Wenn das Schwefelantimon nicht gerade der antimonichten Säure analog zusammengesetzt war, so hinterlässt es bei seiner Auflösung in Chlorwasserstoffsäure etwas Schwefel, wodurch das Gewicht des Schwefelarseniks vermehrt wird. Man behandelt daher am besten das Schwefelarsenik mit

Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali, um die entstandene Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia fällen zu können.

Nach dieser Methode erhält man indessen stets etwas Arsenik zu wenig, weil sich in Verbindung mit Schwefelantimon etwas Schwefelarsenik auflösen muss. Der Verlust an Arsenik beträgt gewöhnlich einige Procent. So vortrefflich daher diese Methode bei qualitativen Untersuchungen zu benutzen ist, so ist es nicht rathsam, sie bei quantitativen Analysen anzuwenden.

Die beste Methode der Trennung des Arseniks vom Antimon ist unstreitig folgende: Die beiden Metalle oder die Schwefelverbindungen derselben werden vorsichtig oxydirt, entweder durch Königswasser oder durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali. Zur Auflösung setzt man Weinsteinsäure, eine beträchtliche Menge von Chlorammonium, und darauf Ammoniak im Ueberschuss. Es darf dadurch kein Niederschlag entstehen, sondern die Auflösung muss vollständig klar bleiben; entsteht aber dennoch eine geringe Fällung, so war gewöhnlich eine nicht hinreichende Menge von Chlorammonium oder von Weinsteinsäure hinzugefügt worden. In diesem Falle giefst man die klare Flüssigkeit ab, und sucht den Niederschlag in Weinsteinsäure aufzulösen, worauf man dann Chlorammonium und Ammoniak hinzufügt, und die Auflösung mit der anderen vermischt. Wenn indessen etwas Antimonsäure sich abgeschieden hat, so ist es oft schwer sie wieder aufzulösen; es ist daher besser, der theilweisen Fällung derselben zuvorzukommen, was man von Anfang an durch einen gehörigen Zusatz von Chlorammonium leicht erreichen kann.

Aus der Auflösung wird darauf die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Den Niederschlag lässt man sich absetzen, filtrirt ihn nach kurzer Zeit (S. 399.) und bestimmt aus ihm die Menge des Arseniks. — Aus der von der Fällung getrennten Flüssigkeit fällt man, nachdem sie durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas.

Diese Methode giebt bei Anwendung aller Vorsicht sehr genaue Resultate.

Hat man Antimon und Arsenik im oxydirten Zustande von einander in fester Form zu trennen, so kann auch folgende Methode angewendet werden. Man schmelzt die Verbindung im Silbertiegel vorsichtig mit ungefähr der achtfachen Menge von

reinem Natronhydrat über der Spirituslampe und lässt das Ganze einige Zeit im Fluss. Die geschmolzene Masse wird so lange in Wasser aufgeweicht, bis das ungelöste antimonsaure Natron ein fein zertheiltes Pulver bildet. Man reinigt den Tiegel sorgfältig mit Wasser, und setzt das Spülwasser zu der milchichten Flüssigkeit. Es wird darauf so viel Alkohol von 0,83 spec. Gewicht zu derselben hinzugefügt, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 zu 3 wird. Man lässt den Niederschlag unter öfterem Umrühren 24 Stunden hindurch stehen; er wird darauf filtrirt, und mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen. Man wendet dazu zuerst eine Mengung an, die aus 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol von der angeführten Stärke besteht; darauf eine etwas stärkere, zuerst aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol, dann aus gleichen Vol. Wasser und Alkohol bestehend, und endlich wäscht man mit einer Mengung von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser den Niederschlag so lange aus, bis in einer nicht unbedeutenden Menge der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem sie mit Wasser vermischt und mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist durch Schwefelwasserstoffwasser keine gelbliche Färbung mehr hervorgebracht wird.

Das auf dem Filtrum befindliche antimonsaure Natron wird entweder vom Filtrum gespült oder auf demselben mit einem heifsen Gemenge von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure, in welchem es sich leicht auflöst, übergossen, und das Filtrum mit heifsem chlorwasserstoffsaurem Wasser, zu welchem man Weinsteinsäure gesetzt hat, so lange ausgewaschen, bis Schwefelwasserstoffwasser in der abgelaufenen Flüssigkeit keine röthliche Trübung mehr hervorbringt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, und aus derselben das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt.

Die vom antimonsauren Natron getrennte, Alkohol enthaltende alkalische Flüssigkeit wird unter oft erneuertem Zusatz von Wasser so lange gelinde erhitzt, bis der alkoholische Geruch fast verschwunden ist; darauf wird sie mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, sodann wiederum mit Ammoniak versetzt, und die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Ist eine Legirung von Antimon und Arsenik zu untersuchen, so muss sie zuerst gepulvert durch Salpetersäure oxydirt werden, wenn die Trennung vermittelst des Natronhydrats geschehen soll. Hierbei muss man noch vorsichtiger verfahren, als dies S. 305. bei der Oxydation einer Legirung

von Antimon und Zinn gezeigt worden ist. Man übergiefst nach und nach das Pulver der Legirung mit starker und reiner Salpetersäure (vom spec. Gewicht 1,4) und dampft das Ganze im Wasserbade bis zur Trockniss ab. Das erhaltene weifse Pulver wird in den Silbertiegel gebracht, das Gefäfs, in welchem die Oxydation geschah, sorgfältig mit einer Auflösung von Natronhydrat ausgespült, und diese im Silbertiegel im Wasserbade zur Trockniss gebracht, worauf die trockene Masse mit Natronhydrat geschmolzen wird.

Die Trennung des Antimons vom Arsenik vermittelst des Natronhydrats ist zwar nicht der kurz vorher beschriebenen Methode vorzuziehen, welche vielmehr einfacher und weil kein Silbertiegel dabei angewendet wird, auch genauer ist. Sie muss aber, wie dies weiter unten gezeigt werden wird, angewendet werden, wenn die drei Metalle, Zinn, Antimon und Arsenik, von einander zu trennen sind.

Will man bei einer Trennung des Antimons vom Arsenik die Menge des letzteren nicht unmittelbar, sondern nur aus dem Verluste bestimmen, so kann man sich zur Analyse des Cyankaliums bedienen. Man schmelzt die oxydirte Legirung mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und Cyankalium und verfährt dabei ganz auf die Weise, wie es oben S. 419. bei der Trennung des Zinns vom Arsenik gezeigt worden ist.

Hat man eine regulinische Verbindung von Arsenik und Antimon mit anderen Metallen, oder sind die Oxyde beider mit denen anderer Metalle verbunden, so löst man die Verbindung in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali, oder wenn sie oxydirt ist, in reiner Chlorwasserstoffsäure auf, setzt zu der Auflösung Weinsteinsäure, und verdünnt sie mit Wasser. Darauf fällt man das Antimon und das Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas, wenn nämlich die anderen Metalle aus sauren Auflösungen durch dieses Gas nicht gefällt werden. Es ist anzurathen, die Arseniksäure vorher durch schweflichte Säure in arsenichte Säure zu verwandeln.

Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, und die in ihr aufgelösten Metalloxyde durch Schwefelammonium gefällt, weil die Gegenwart der Weinsteinsäure andere Fällungsmittel anzuwenden hindert. Da aber namentlich das Nickel schwer durch Schwefelammonium zu fällen ist, so ist es in den meisten Fällen

rathsam, die Weinsteinsäure ganz fortzulassen, wie dies schon oben S. 312 bemerkt worden ist.

Sind aber Arsenik und Antimon mit solchen Metallen verbunden, deren Oxyde aus sauren Auflösungen ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle ausgeschieden werden, so muss die Trennung durch Schwefelammonium geschehen.

In der Natur kommen in einigen Fahlerzen Antimon und Arsenik mit Quecksilber verbunden vor. In der Auflösung geschieht die Trennung dieser am besten durch Schwefelammonium, nachdem sie ammoniakalisch gemacht worden ist. Man digerirt einige Zeit das unlösliche Schwefelquecksilber mit dem Schwefelammonium, lässt aber dann die Flüssigkeit beim Ausschluss der Luft vollständig erkalten, ehe man das Schwefelquecksilber filtrirt. Das Filtriren desselben geschieht auf einem gewogenen Filtrum, auf welchem man das Schwefelquecksilber mit etwas Schwefelammonium auswaschen kann, um es vielleicht von etwas überschüssigem Schwefel zu befreien, wenn man es seinem Gewichte nach bestimmen will.

Trennung des Arseniks vom Antimon und Zinn. — Sind die drei Metalle im regulinischen Zustand mit einander verbunden, so müssen sie zuerst oxydirt werden. Dies geschieht durch starke, aber reine Salpetersäure auf die S. 418 beschriebene Weise. Nimmt man zur Oxydation nicht eine sehr starke Salpetersäure, so ist gewöhnlich die oxydirte Masse etwas grau durch noch nicht oxydirtes Metallpulver. Die oxydirte Masse wird im Wasserbade zur Trockniss abgedampft, darauf in einen Silbertiegel geschüttet, das an den Wänden des Gefäfses Haftende mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat in den Silbertiegel gespült, das Ganze in demselben im Wasserbade zur Trockniss gebracht, und dann mit der achtfachen Menge vom festen Natronhydrat geschmolzen. Die erkaltete Masse wird so lange mit heifsem Wasser aufgeweicht, bis das Ungelöste ein fein zertheiltes Pulver bildet, die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und darauf so viel Alkohol vom spec. Gewicht 0,83 hinzugesetzt, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Unter öfterem Umrühren lässt man das Ganze 24 Stunden hindurch stehen, filtrirt darauf den Niederschlag, spült das Glas mit wässerigem Alkohol aus, der nach dem angeführten Verhältniss gemischt ist, und wäscht den Niederschlag auf dem Filtrum zuerst mit einem Alkohol, der aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol gemischt ist,

dann mit aus gleichen Vol. Wasser und Alkohol, und endlich mit aus 1 Vol. Wasser und 3 Vol. Alkohol zusammengesetzten Weingeist, und fährt so lange mit dem Auswaschen fort, bis das abgelaufene Waschwasser, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, nicht im Mindesten mehr durch Schwefelwasserstoffwasser gelb gefärbt wird. Es ist gut, zu dem alkoholischen Waschwasser einige Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Natron zu setzen.

Das ausgewaschene antimonsaure Natron wird vom Filtrum mit Wasser abgespült, und mit einer Mengung von Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure so lange erwärmt, bis es sich vollständig aufgelöst hat. Das Filtrum wird mit Chlorwasserstoffsäure und Weinsteinsäure ausgewaschen. Die vereinigten Flüssigkeiten werden mit Wasser verdünnt, und darauf durch Schwefelwasserstoffgas aus ihnen das Antimon als Schwefelmetall gefällt, in welchem das Antimon nach der oben S. 416 angeführten Methode gefunden wird.

Es ist dabei nicht nöthig, aus der vom antimonsauren Natron getrennten, alkoholhaltigen, alkalischen Flüssigkeit den Alkohol durchs Erhitzen zu verjagen. Man übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch ein sehr voluminöser Niederschlag von arseniksaurem Zinnoxyd entsteht. Ohne denselben aufzulösen, leitet man durch die Flüssigkeit lange und anhaltend Schwefelwasserstoffgas, wodurch der weifse Niederschlag sich in einen ganz dunkelbraunen, der aus Schwefelzinn und Schwefelarsenik besteht, verwandelt. Man lässt dann das Ganze so lange stehen, bis es fast nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und filtrirt darauf den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum. Die getrennte Flüssigkeit wird längere Zeit erhitzt, wodurch der etwa noch vorhandene Schwefelwasserstoff und der gröfste Theil des Alkohols sich verflüchtigt, darauf wird sie mit einer Auflösung von schweflichter Säure und sodann noch einmal mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch gewöhnlich noch eine geringe Menge von Schwefelarsenik fällt. Es ist die Behandlung mit schweflichter Säure nicht nöthig, wenn man unmittelbar zu der von den Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit noch einmal Schwefelwasserstoffgas leitet. Die geringe Menge des Schwefelarseniks, die in diesen Fällen niedergeschlagen wird, ist immer frei von jeder Spur von Schwefelzinn; sie wird deshalb nicht zu den Schwefelmetallen auf dem gewogenen Filtrum hinzugefügt.

Die Schwefelmetalle werden bei 100° C. getrocknet, und

dann eine gewogene Menge davon nach der S. 416 beschriebenen Methode mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das rückständige Schwefelzinn wird in Zinnoxyd verwandelt, und dem Gewichte nach bestimmt. Das sublimirte Schwefelarsenik wird in Arseniksäure verwandelt. Die kleine Menge von Schwefelarsenik, welche später erhalten worden ist, wird ebenfalls durch Chlorwasserstoffsäure und chlorsaures Kali in Arseniksäure verwandelt, und zu der gröfseren Menge gesetzt. Man fällt sie darauf als arseniksaure Ammoniak-Magnesia, und berechnet aus derselben die Menge des Arseniks.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate.

Hat man die drei Metalle im oxydirten Zustande, so werden sie unmittelbar mit Natronhydrat im Silbertiegel behandelt.

Bestimmung der Mengen von arsenichter Säure und von Arseniksäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Levol hat für diese Trennung vorgeschlagen, die Arseniksäure aus der Auflösung, welche beide Säuren enthält, als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Die arsenichte Säure bleibt aufgelöst, und kann aus der getrennten, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigten Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden. — Es ist hierbei nur zu bemerken, dass in der Flüssigkeit eine bedeutende Menge von Chlorammonium enthalten sein muss, um die gleichzeitige Fällung der arsenichten Säure als Magnesiasalz zu verhindern.

Die Bestimmung der arsenichten Säure, wenn sie mit Arseniksäure verbunden vorkommt, kann auch durch Goldchloridauflösung geschehen. Aus dieser wird durch arsenichte Säure Gold reducirt, aus dessen Menge man die der arsenichten Säure berechnet (S. 389.). Die vom Golde getrennte Flüssigkeit behandelt man mit schweflichter Säure, durch welche das überschüssige Gold reducirt und die Arseniksäure in arsenichte Säure verwandelt wird, welche man durch Schwefelwasserstoffgas fällen kann. Von der ganzen Menge des erhaltenen Arseniks zieht man die ab, welche in der arsenichten Säure enthalten ist, um die der Arseniksäure zu finden.

---

# XLVIII. Tellur.

**Bestimmung des Tellurs, der tellurichten Säure und der Tellursäure.** — Ist das Tellur als tellurichte Säure in einer Auflösung enthalten, in welcher es quantitativ bestimmt werden soll, so thut man am besten, es durch schweflichte Säure zu reduciren. Das reducirte Tellur wird auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, sorgfältig bei gelinder Hitze getrocknet und, wenn es durch erneuertes Trocknen an Gewicht nichts mehr verliert, gewogen. Statt einer Auflösung von schweflichter Säure in Wasser, wendet man lieber eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak oder Natron an. Hat man eine alkalische Auflösung der tellurichten Säure, so macht man sie durch Chlorwasserstoffsäure sauer, und setzt so viel von dieser Säure hinzu, dass die anfangs gefällte tellurichte Säure in dem Uebermaafse der Säure sich wieder auflöst. Die saure Auflösung erwärmt man in einer Flasche oder einem Kolben, ohne sie bis zum Kochen zu bringen; darauf setzt man nach und nach etwas von der Auflösung des schweflichtsauren Alkali's hinzu. Das Tellur scheidet sich dann als ein schwarzes, voluminöses Pulver ab. Man muss hierbei darauf sehen, dass die Auflösung immer freie schweflichte Säure, so wie auch freie Chlorwasserstoffsäure, und zwar nicht zu viel von letzterer enthalte, aber doch wenigstens so viel, dass keine tellurichte Säure als Hydrat gefällt wird, wenn man die Auflösung des schweflichtsauren Salzes hinzufügt. Dann bleibt das Gefällte unzersetzt. Je concentrirter die Flüssigkeit ist, desto schneller und vollständiger geschieht die Fällung. Setzt man das schweflichtsaure Alkali zur kalten Flüssigkeit, so bleibt sie zuerst klar und farblos, und erst nach einiger Zeit fängt sie an sich zu bräunen und schwarzes Tellur auszuscheiden.

Es dauert lange, ehe durch die schweflichte Säure die ganze Menge der tellurichten Säure als metallisches Tellur gefällt wird. Man thut, nach Berzelius, am besten, die Flüssigkeit, wenn sie hinreichend concentrirt ist, mehrere Tage an einem warmen Orte in der verkorkten Flasche mit einem Ueberschusse von schweflichter Säure zu digeriren. Darauf wird das Metall filtrirt, während die Flüssigkeit nach schweflichter Säure riecht. Man muss es nie unbedeckt, auch nur während einiger Augenblicke

ehe es ausgesüfst worden ist, auf dem Filtrum in Berührung mit atmosphärischer Luft lassen, weil es sonst, bei Gegenwart von etwas Chlorwasserstoffsäure, bald oxydirt wird und etwas Chlortellur bildet, das aufgelöst die früher durchfiltrirte Flüssigkeit, welche freie schweflichte Säure enthält, trübt, indem diese die aufgelöste tellurichte Säure reducirt. Es ist daher besser, die klare Flüssigkeit aus der Flasche durchs Filtrum zu giefsen, und das Tellur mit Wasser, das schweflichte Säure enthält, in der Flasche erst etwas auszusüfsen, ehe man es ebenfalls aufs Filtrum bringt.

Nach der Reduction der tellurichten Säure, vermittelst schweflichter Säure, muss man nie die Vorsicht unterlassen, die vom reducirten Tellur abfiltrirte saure Flüssigkeit noch einmal zu erwärmen, um durch einen neuen Zusatz von schweflichtsaurem Alkali sich bestimmt zu überzeugen, dass alles Tellur vollständig aus der Flüssigkeit ausgeschieden worden sei. Es ist dies sehr häufig nicht der Fall, wenn man nicht längere Zeit die Auflösung der tellurichten Säure mit dem schweflichtsauren Alkali erwärmt hat.

Enthielt die Auflösung der tellurichten Säure Salpetersäure, so ist das erhaltene Resultat unsicher, denn durch die ungebundene Salpetersäure kann leicht etwas reducirtes Tellur wieder aufgelöst werden. Um dies zu vermeiden, muss man vor dem Zusetzen des schweflichtsauren Alkali's nach und nach Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung fügen, und diese durch Erhitzen so lange concentriren, bis dadurch die Salpetersäure vollständig zerstört ist. Dass dies geschehen ist, erkennt man daran, dass die Auflösung beim Erwärmen nur einen Geruch nach reinem Chlorwasserstoffgas entwickelt, und auch nicht entfernt nach Chlor riechen darf. Man verdünnt die concentrirte Auflösung mit etwas Wasser, und reducirt darauf das Tellur durch schweflichtsaures Alkali. — Man kann auch, nach Berzelius, die Salpetersäure aus der Flüssigkeit dadurch entfernen, dass man dieselbe im Wasserbade abdampft, bis sie vollständig zerstört ist. Wenn nun auch Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten ist, so geht durchs Abdampfen kein Chlortellur verloren, weil dasselbe bei dieser Temperatur noch nicht flüchtig ist.

Nach dem Trocknen schrumpft das Tellur sehr zusammen und nimmt ein sehr geringes Volumen ein.

Ist in einer Auflösung tellurichte Säure in anderen Säuren

aufgelöst, namentlich in Schwefelsäure, so könnte sie auf die Weise bestimmt werden, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft, und die trockene Masse in einem Platintiegel schmelzt, wodurch die Schwefelsäure verflüchtigt wird, und die tellurichte Säure im krystallinischen Zustande zurückbleibt. Es ist aber hierbei nothwendig, dass die Auflösung keine Chlorwasserstoffsäure enthalte.

Ist in einer Auflösung das Tellur als Tellursäure enthalten, so wird dieselbe so lange in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, bis sie nicht mehr Chlorgas entwickelt, worauf sie in tellurichte Säure verwandelt worden ist, die auf die beschriebene Weise durch schweflichte Säure reducirt wird.

Man kann, nach Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII. S. 598.), die Tellursäure auch unmittelbar in der Auflösung der tellursauren Salze als basisch tellursaures Silberoxyd bestimmen. Man setzt zu der Auflösung salpetersaure Silberoxydauflösung in einem kleinen Ueberschusse, worauf man den Niederschlag in Ammoniak auflöst, die Flüssigkeit so weit abdampft, bis das überschüssige Ammoniak entfernt ist, und nun das abgeschiedene basich tellursaure Silberoxyd auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, worauf man es behutsam trocknet. Es enthält 79,8 Thl. Silberoxyd und 20,2 Thl. Tellursäure. — Man erhält zwar auf diese Weise immer etwas Tellursäure zu wenig; doch ist diese Bestimmung hinreichend genau, um den Sättigungsgrad der tellursauren Verbindung zu bestimmen.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, von den Erden und den Alkalien. — Die tellurichte Säure wird aus ihren sauren verdünnten Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als braunschwarzes Schwefeltellur gefällt; sie kann hierdurch von den genannten Substanzen getrennt werden. Das entstandene Schwefeltellur wird abfiltrirt. Ist man überzeugt, dass aufser Schwefeltellur kein anderes Schwefelmetall gefällt worden ist, so könnte man wohl das Schwefeltellur auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und nach dem Trocknen das Gewicht desselben bestimmen, woraus sich dann die Menge der tellurichten Säure berechnen liefse. Oft aber ist ein Ueberschuss von Schwefel beim Schwefeltellur, und besonders ist dies der Fall, wenn in der Auflösung Eisenoxyd enthalten war. Man muss

dann das entstandene Schwefeltellur noch nass mit dem Filtrum mit Königswasser digeriren, wodurch das Tellur oxydirt wird, während der Schwefel sich theils ausscheidet, theils in Schwefelsäure verwandelt. Man digerirt so lange, bis der sich ausscheidende Schwefel von ganz gelber Farbe ist; dann filtrirt man die Auflösung, entfernt die darin befindliche Salpetersäure auf die oben erwähnte Art, und reducirt das Tellur durch schweflichtsaures Alkali. — Wenn man das Schwefeltellur mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt, so vermeidet man die Anwendung der Salpetersäure, und die Fällung durch schweflichte Säure gelingt besser.

Ist Tellursäure mit den genannten Substanzen verbunden und von ihnen zu scheiden, so wird dieselbe durch Behandlung vermittelst Chlorwasserstoffsäure zuvor in tellurichte Säure verwandelt. Die Tellursäure kann zwar ebenfalls durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden, doch geschieht dies so langsam und unvollständig, dass es immer vorzuziehen ist, die Tellursäure zuvor zu tellurichter Säure zu reduciren.

Wenn regulinisches Tellur mit den Metallen der genannten Oxyde verbunden ist, die aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, so löst man die metallische Verbindung in Salpetersäure, Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure, zu welcher chlorsaures Kali gesetzt worden ist, auf, und behandelt die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas. Zum Auflösen der Verbindung muss man starke Salpetersäure anwenden, weil bei der Behandlung mit schwacher Salpetersäure eine geringe Entwicklung von Tellurwasserstoffgas stattfinden könnte.

Leichter als durch Schwefelwasserstoffgas, kann die tellurichte Säure von den genannten Oxyden durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Alkali in der sauren Auflösung getrennt werden, da jene Oxyde durch diese Reagentien nicht fällbar sind. Hat man die metallischen Verbindungen des Tellurs mit den Metallen dieser Oxyde in Salpetersäure oder in Königswasser aufgelöst, so hat man vor der Fällung des Tellurs nur dafür zu sorgen, dass die Salpetersäure in der Auflösung so viel als möglich entfernt werde. — Das reducirte Tellur enthält bisweilen kleine Mengen von den Metallen, von denen es vermittelst schweflichtsauren Alkali's getrennt wurde, doch ist diese Menge stets sehr unbedeutend.

In der vom reducirten Tellur abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt

man die darin enthaltenen Oxyde nach Methoden, die im Vorhergehenden bereits beschrieben worden sind.

Trennung der tellurichten Säure und der Tellursäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die tellurichte Säure und die Tellursäure werden von diesen Oxyden durch Schwefelammonium getrennt; man setzt dies im Uebermaafse zu der Auflösung, welche vorher durch Ammoniak übersättigt sein muss, und lässt sie damit bei gelinder Wärme längere Zeit digeriren. Hierdurch wird Schwefeltellur aufgelöst, während die Schwefelverbindungen der anderen Metalle ungelöst zurückbleiben. Obgleich das Schwefeltellur leicht im Schwefelammonium auflöslich ist, so ist es doch gut, die darin unlöslichen Schwefelmetalle längere Zeit mit einem Ueberschusse desselben bei sehr gelinder Wärme digeriren zu lassen.

Ist metallisches Tellur mit den Metallen jener Oxyde verbunden, so wird die Verbindung in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure, zu welcher man chlorsaures Kali gesetzt hat, aufgelöst, darauf mit Ammoniak übersättigt und eben so behandelt. Aus der Auflösung im Schwefelammonium fällt man das Schwefeltellur durch sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure, oder durch Essigsäure; darauf filtrirt man das Schwefeltellur, oxydirt es, und reducirt aus der Auflösung desselben das Tellur auf die Weise, wie es oben gezeigt worden ist. — Auf dieselbe Weise können übrigens auch noch die Oxyde des Kobalts, des Zinks, des Eisens und des Mangans von der tellurichten Säure getrennt werden.

Von einigen wenigen der oben genannten Oxyde kann die tellurichte Säure in Auflösungen auch vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's getrennt werden, wenn diese Oxyde nämlich nicht dadurch reducirt werden, oder nicht, wie das Bleioxyd, mit der entstehenden Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden. Von den genannten Oxyden sind es daher nur die des Wismuths und des Cadmiums, von denen auf diese Weise die tellurichte Säure geschieden werden könnte; doch auch bei der Trennung der tellurichten Säure vom Wismuthoxyd ist diese Methode nicht anzurathen, weil, nach Berzelius, mit dem reducirten Tellur eine nicht unbedeutende Menge von Wismuth niedergeschlagen wird.

Vermittelst Kaliauflösung kann die tellurichte Säure nicht

von denjenigen Oxyden getrennt werden, die in einem Ueberschusse derselben unauflöslich sind. Mit den Oxyden würde zugleich viel tellurichte Säure gefällt werden.

Von dem Silberoxyde kann die tellurichte Säure, wenn beide in Salpetersäure oder in einer anderen Säure aufgelöst sind, auf eine leichte Weise vermittelst Chlorwasserstoffsäure getrennt werden, welche das Silberoxyd aus der verdünnten Auflösung vollständig als Chlorsilber fällt. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit reducirt man die tellurichte Säure auf die oben beschriebene Weise. — Eine metallische Verbindung von Silber mit Tellur wird, wenn sie analysirt werden soll, in reiner Salpetersäure aufgelöst. Die Auflösung geschieht leicht bei Erwärmung. Nach vollständiger Auflösung muss aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit das Silberoxyd vermittelst Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt werden, und zwar sehr bald, weil sonst bei längerem Stehen aus der salpetersauren Auflösung Krystalle von tellurichtsaurem Silberoxyd sich abscheiden.

Trennung des metallischen Tellurs von anderen Metallen. — Das Tellur, wenn es mit regulinischen Metallen verbunden ist, lässt sich von vielen derselben sehr gut durch Chlorgas trennen. Man erwärmt in einem Apparate, wie er S. 217 abgebildet ist, eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung, während man Chlor darüber strömen lässt. Es wird dadurch Chlortellur abdestillirt, während die Verbindungen des Chlors mit den übrigen Metallen, die nicht flüchtig sind, zurückbleiben. Hierbei bildet sich weifses Tellurchlorid, wenn der Strom des Chlorgases, der über die erwärmte Tellurverbindung geleitet wurde, stark war. War derselbe hingegen nur schwach, und die Erwärmung etwas stark, so bildet sich schwarzes Tellurchlorür, das in violetten Dämpfen überdestillirt. Man leitet das Chlortellur in eine Flasche mit Wasser, zu welchem man Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat. Das Tellurchlorid löst sich dann darin vollständig auf, während bei der Behandlung mit reinem Wasser tellurichte Säure ausgeschieden wird. Das Tellurchlorür aber löst sich in dem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser, unter Abscheidung von schwarzem metallischen Tellur, auf; in blofsem Wasser würde bei der Zersetzung desselben sich ein Gemenge von tellurichter Säure und metallischem Tellur ausscheiden. — Hat man mit dem Durchleiten des Chlorgases lange fortgefahren, so hat sich in der Flüssigkeit auch Tellursäure gebildet, welche in tellurichte Säure verwandelt werden

muss, ehe das Tellur durch schweflichte Säure niedergeschlagen wird.

Nach Beendigung der Operation, wenn kein Chlortellur mehr entwickelt wird, und nach Erkaltung des Ganzen, wird die in der Flüssigkeit der Flasche aufgelöste tellurichte Säure vermittelst schweflichter Säure oder schweflichtsauren Alkali's reducirt. Wenn sich in dieser Flüssigkeit vorher metallisches Tellur ausgeschieden hatte, so ist es nicht nöthig, dasselbe vor der Reduction der aufgelösten tellurichten Säure zu filtriren. Die nicht flüchtigen Chlormetalle werden nach Methoden untersucht, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Auf diese Weise kann das Tellur nicht nur von den meisten der genannten Metalle, sondern auch vom Golde getrennt werden, mit welchem es zusammen in der Natur vorkommt.

Die Trennung des Tellurs von den meisten Metallen kann auch auf die Weise geschehen, dass man die Verbindung im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel auf die S. 286. beschriebene Weise schmelzt. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleiben die mit dem Tellur verbundenen Metalle als Schwefelverbindungen ungelöst zurück, während Schwefelnatrium und Schwefeltellur sich auflösen; letzteres kann aus der Auflösung durch verdünnte Säure gefällt, und die Menge des Tellurs nach der S. 436 angegebenen Methode bestimmt werden.

Trennung des Tellurs vom Antimon und vom Zinn. — Das Antimon ist ein häufiger Begleiter des Tellurs. Es kann vom Tellur in Auflösungen auf die Weise getrennt werden, dass man letzteres durch schweflichtsaures Alkali fällt; das Antimon wird hierdurch nicht reducirt und kann aus der vom Tellur abfiltrirten Flüssigkeit niedergeschlagen werden.

Werden die metallischen Tellurverbindungen durch Chlorgas zersetzt, so wird mit dem Chlortellur Chlorantimon abdestillirt. In der chlorwasserstoffsauren Auflösung der flüchtigen Chlormetalle trennt man die tellurichte Säure von der Antimonsäure auf die so eben erwähnte Weise.

Zinn wird so wie Antimon vom Tellur getrennt.

Trennung des Tellurs vom Arsenik. — Auch das Arsenik könnte wie das Antimon vom Tellur getrennt werden.

---

# XLIX. Selen.

**Bestimmung des Selens und der selenichten Säure.** — Ist Selen als selenichte Säure in einer Auflösung enthalten, so bestimmt man es am besten durch schweflichte Säure, und zwar auf ähnliche Weise, wie das Tellur. Man setzt zu der Flüssigkeit, welche die selenichte Säure enthält, und welche durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, eine Auflösung von schweflichtsaurem Alkali. Das Selen wird dadurch in den meisten Fällen in kurzer Zeit reducirt und scheidet sich als ein zinnoberrothes Pulver ab, das lange in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Erhitzt man diese aber bis zum Kochen, so ballt sich das reducirte Selen zu einem sehr geringen Volumen zusammen und färbt sich schwarz. Wenn nun bei einem neuen Zusatze von schweflichtsaurem Alkali keine rothe Färbung mehr entsteht, so wird das reducirte Selen auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgesüfst; darauf wird es höchst vorsichtig getrocknet, und wenn es durch das Trocknen nichts mehr an Gewicht verliert, wird die Menge desselben bestimmt.

Oft wird indessen das Selen durch schweflichte Säure langsamer reducirt. In jedem Falle ist es aber gerathen, mit der Flüssigkeit, wenn das Selen sich ausgeschieden hat, gerade so wie bei der Reduction der tellurichten Säure durch schweflichte Säure zu verfahren, sie von Neuem mit schweflichtsaurem Alkali zu versetzen, und sie darauf längere Zeit an einem warmen Orte stehen zu lassen. Wird dann kein Selen mehr gefällt, so kann man sicher sein, dass die ganze Menge desselben schon vorher reducirt worden war.

Enthält die Auflösung, in welcher die selenichte Säure bestimmt werden soll, zugleich auch Salpetersäure, so muss diese vor dem Zusetzen des schweflichtsauren Alkali's erst vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zerstört werden. Man erwärmt zu dem Ende die Flüssigkeit auf der Kapelle, und setzt nach und nach so lange Chlorwasserstoffsäure zu der erwärmten Flüssigkeit, bis kein Chlor mehr entwickelt wird. Darauf fällt man das Selen durch schweflichtsaures Alkali.

**Bestimmung der Selensäure.** — Ist das Selen als

Selensäure in einer Flüssigkeit enthalten, so kann es daraus nicht durch schweflichte Säure reducirt werden, sondern man muss die Flüssigkeit so lange mit Chlorwasserstoffsäure anhaltend kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Die Selensäure wird durch die Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt, und kann dann durch schweflichte Säure, oder durch schweflichtsaures Alkali, wenn eine Auflösung hiervon nach und nach zu der sauren Flüssigkeit gesetzt wird, reducirt werden.

Da es indessen schwer ist, durch Chlorwasserstoffsäure die letzten Spuren von Selensäure zu selenichter Säure zu reduciren, so ist es oft besser, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde zu fällen. Diese ist in freien verdünnten Säuren fast so unlöslich, wie schwefelsaure Baryterde. Es ist deshalb gut, die Flüssigkeit, wenn sie ein selensaures Salz aufgelöst enthält, durch etwas Salpetersäure sauer zu machen, und dann mit einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde zu versetzen. Die erhaltene selensaure Baryterde wird, wie die schwefelsaure Baryterde, geglüht; nach dem Glühen wägt man sie, und berechnet aus dem Gewichte derselben den Gehalt an Selensäure. Ist in der Auflösung die Selensäure neben Chlorwasserstoffsäure enthalten, so darf sie nicht erhitzt werden, weil sonst etwas Selensäure zu selenichter Säure reducirt werden könnte. In der Kälte können aber in verdünnten Auflösungen beide Säuren, Selensäure und Chlorwasserstoffsäure, ohne sich gegenseitig zu zersetzen, neben einander bestehen. In diesem Falle kann die Fällung durch eine Auflösung von Chlorbaryum geschehen, die, wo sie angewandt werden kann, einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde deshalb vorzuziehen ist, weil die selensaure Baryterde sehr schwer ausgewaschen werden kann, wenn sie durch letztere gefällt worden war. — Um aber das Selen vollständig als selensaure Baryterde fällen zu können, muss man überzeugt sein, dass alles Selen als Selensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Es ist dies der Fall, wenn in der verdünnten Flüssigkeit freies Chlor enthalten ist. Da die selenichtsaure Baryterde in freier Salpetersäure auflöslich ist, so würde diese aufgelöst bleiben. Befürchtet man, dass in einer zu untersuchenden festen Verbindung neben Selensäure auch selenichte Säure enthalten wäre, so braucht man sie nur mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali einige Zeit hindurch zu schmelzen, was in einem Platintiegel geschehen kann. Die selenichte Säure wird dadurch

in Selensäure verwandelt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, und die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde gefällt.

Die selenichte Säure könnte überhaupt in einigen Verbindungen als selensaure Baryterde bestimmt werden, indem man die Verbindung nach der so eben beschriebenen Methode mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali schmelzt, und die geschmolzene Masse auf die angeführte Art behandelt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Chroms, des Urans, des Nickels, des Kobalts, des Zinks, des Eisens, des Mangans, von den Erden und den Alkalien. — Da die selenichte Säure aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelselen mit gelber Farbe gefällt wird, so kann das Selen, wenn es als selenichte Säure in einer Flüssigkeit enthalten ist, sehr leicht durch Schwefelwasserstoffgas von diesen Oxyden getrennt werden. Das erhaltene Schwefelselen wird noch nass vom Filtrum genommen, mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt, und damit so lange digerirt, bis das Selen vollständig aufgelöst worden und nur höchstens etwas Schwefel ungelöst geblieben ist. Durch rauchende Salpetersäure kann oft eine vollständige Auflösung des Schwefelselens bewirkt werden. Es ist daher vorzuziehen, diese Säure anzuwenden, um sicher zu sein, dass alles Selen oxydirt ist. Die Auflösung digerirt man alsdann so lange mit Chlorwasserstoffsäure, bis die Salpetersäure vollständig zerstört ist; darauf verdünnt man die Auflösung mit etwas Wasser, und fällt aus ihr das Selen durch schweflichtsaures Alkali.

Besser kann man das Schwefelselen auf folgende Weise oxydiren: Man bringt es in ein geräumiges Glas, das verkorkt werden kann, und befeuchtet es mit so vielem Wasser, dass dasselbe eine Schicht von einigen Linien über dem Schwefelselen bildet. Durch den durchbohrten Kork leitet man einen langsamen Strom von Chlorgas so lange, bis das Selen und auch der Schwefel sich vollständig aufgelöst haben, oder die geringe Menge des rückständigen Schwefels von rein gelber Farbe ist. Da mit den Dämpfen des überschüssigen Chlorgases auch eine sehr geringe Menge von Chlorselen verflüchtigt werden könnte, so verbindet man die Flasche mit einer zweiten, welche Wasser enthält, und leitet durch dieses das weggehende Gas. Nach der

vollständigen Auflösung des Selens verdünnt man die Flüssigkeit mit vielem Wasser, und leitet das Chlorgas noch längere Zeit durch dieselbe, bis es im Ueberschuss vorhanden ist. Es ist dann alles Selen in Selensäure verwandelt worden, welche man in der Kälte aus der nach freiem Chlor riechenden Flüssigkeit durch eine Auflösung von Chlorbaryum fällen und als selensaure Baryterde bestimmen kann.

Wenn die oben genannten Oxyde aus ihren Auflösungen durch schweflichte Säure nicht reducirt werden, so ist es oft besser, das Selen zuerst aus der sauren Flüssigkeit durch schweflichtsaures Alkali zu fällen, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die anderen Substanzen zu bestimmen, ohne vorher aus der Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas das Selen als Schwefelselen zu fällen.

Wenn die Metalle der genannten Oxyde im regulinischen Zustande mit Selen verbunden sind, so wird die Verbindung in Salpetersäure, Königswasser oder Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali in der Wärme aufgelöst. Die Metalle werden zwar dadurch früher oxydirt, als das Selen, doch löst sich dies bei längerer Digestion ebenfalls vollkommen auf. Bevor man schweflichtsaures Alkali zu der Auflösung setzt, muss die Salpetersäure aus der Auflösung entfernt werden.

Ist hingegen, statt der selenichten Säure, Selensäure mit Alkalien, Erden, oder jenen genannten Metalloxyden verbunden, so kann die Abscheidung des Selens weder durch schweflichte Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas geschehen, weil beide ohne Wirkung auf Selensäure sind. Dann muss man entweder die Auflösung so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis die Selensäure zu selenichter Säure reducirt worden ist, oder man fällt besser unmittelbar die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die Menge der Selensäure bestimmt.

Hat man hingegen eine selensaure Verbindung zu analysiren, die in Wasser und in Säuren unlöslich ist, wie z. B. selensaure Baryterde, so muss man in ihr durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure die Selensäure zu selenichter Säure reduciren. Da die im Wasser unlöslichen selenichtsauren Salze in Säuren auflöslich sind, so ist jene Reduction vollständig erfolgt, wenn die Verbindung sich in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst hat.

Die Reduction der Selensäure in den in Säuren unlöslichen Verbindungen zu selenichter Säure, erfolgt auf diese Weise in-

dessen oft äufserst langsam. Es ist daher in fast allen Fällen besser, hierbei folgende Methode anzuwenden: Man mengt eine gewogene Quantität der unlöslichen Verbindung mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel zusammen, und schmelzt das Gemenge. Die geschmolzene Masse behandelt man mit Wasser, welches selensaures und überschüssiges kohlensaures Natron auflöst, und die Erde im kohlensauren Zustand ungelöst zurücklässt. Die Auflösung wird durch Salpetersäure sauer gemacht, und aus ihr die Selensäure als selensaure Baryterde gefällt.

Trennung der selenichten Säure und der Selensäure von den Oxyden des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Man trennt die selenichte Säure von diesen Oxyden vermittelst Schwefelammonium. War die Verbindung in Wasser unlöslich, so sucht man sie durch eine Säure aufzulösen. Man übersättigt darauf die Auflösung mit Ammoniak, und versetzt sie mit Schwefelammonium; hierin löst sich das Schwefelselen auf, während die Schwefelverbindungen der übrigen Metalle gefällt werden. Die so bewirkte Trennung des Selens von den meisten der genannten Metalle ist der durch schweflichte Säure vorzuziehen, da mehrere Oxyde jener Metalle durch schweflichte Säure reducirt werden.

Wenn selenichte Säure und Bleioxyd in einer salpetersauren Auflösung enthalten sind, so darf die Verbindung nur durch Schwefelammonium getrennt werden; denn fällt man aus der salpetersauren Auflösung das Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak, so enthält, selbst bei einem grofsen Ueberschusse des Fällungsmittels, der Niederschlag noch selenichte Säure. Auch wenn man aus der Auflösung das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt, muss man, um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, die Auflösung bis zur Trockniss verdampfen, und die trockene Masse so lange erhitzen, bis die freie Säure, sowohl die selenichte Säure, als auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure, vollständig entfernt worden ist. Bei einer solchen Analyse kann daher die Quantität des Selens nicht bestimmt werden.

Bei diesen Trennungen vermittelst Schwefelammonium verfährt man auf dieselbe Weise, wie bei der Trennung der Oxyde des Antimons und Arseniks von den genannten Metalloxyden; die weitere Beschreibung derselben findet man S. 307, und S. 404.

Obgleich das Schwefelselen sich leicht in Schwefelammonium auflöst, so ist es doch gut, einen Ueberschuss davon zu der mit Ammoniak übersättigten Auflösung zu setzen, und die Metalle längere Zeit warm damit digeriren zu lassen. Man filtrirt dann die ungelösten Schwefelmetalle und süfst sie mit Wasser aus, zu welchem Schwefelammonium hinzugesetzt worden ist; hierauf bestimmt man die Quantität der darin enthaltenen Metalle nach Methoden, die schon früher angegeben sind. Die Auflösung in Schwefelammonium macht man durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure schwach sauer, wodurch Schwefelselen gefällt wird, wenn in der Auflösung selenichte Säure enthalten war. Man filtrirt darauf das Schwefelselen, und oxydirt es nach den oben angeführten Methoden. Trennt man Quecksilber auf diese Weise von Selen, so ist es nöthig, erst nach dem vollständigen Erkalten das Schwefelquecksilber von der Auflösung des Schwefelselens abzufiltriren.

Auf diese Weise können übrigens noch Mangan, Eisen, Zink und Kobalt vom Selen getrennt werden.

War indessen in der Auflösung nicht selenichte Säure, sondern Selensäure mit den oben genannten Oxyden verbunden, so kann, wenn letztere durch Schwefelammonium gefällt worden sind, aus der von den ungelösten Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit, vermittelst einer verdünnten Säure, kein Schwefelselen gefällt werden, weil die Selensäure durch Schwefelammonium nicht in Schwefelselen verwandelt wird. Die Selensäure aber kann aus sauren Auflösungen auf die oben angeführte Weise durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt und als selensaure Baryterde bestimmt werden, weshalb es nicht nöthig ist, die Basen von der Selensäure durch Schwefelammonium zu trennen. Ist also eine Verbindung der Selensäure mit den genannten Metalloxyden, welche aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas gefällt werden können, in Wasser auflöslich, so fällt man aus dieser Auflösung die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde. Man kann aber auch durch Schwefelwasserstoffgas die Metalloxyde als Schwefelmetalle fällen, da die Selensäure durch dieses Gas nicht in Schwefelselen verwandelt wird; die Selensäure bleibt dann aufgelöst und wird in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt. Bei Anwendung dieser Methode darf indessen nicht Chlorwasserstoffsäure zu der Auflösung gesetzt werden, weil dadurch etwas Selensäure in selenichte Säure verwandelt werden könnte, die

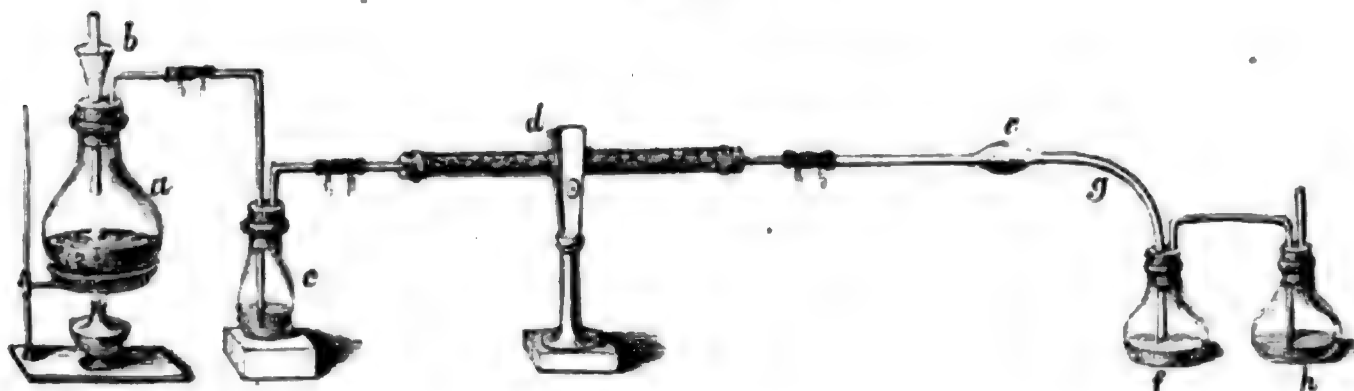
Schwefelselen erzeugt, wenn durch die Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet wird.

Die letztere Methode ist besonders bei der Analyse solcher selensauren Salze anzuwenden, die im Wasser unlöslich sind, und deren Base durch Schwefelwasserstoffgas in Schwefelmetall verwandelt wird, wie z. B. das selensaure Bleioxyd. Man schüttet die Verbindung, nachdem sie sehr fein gepulvert worden ist, in ein Gefäfs mit Wasser, und leitet durch das Gemenge so lange einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, als noch etwas davon absorbirt wird. Das Schwefelblei wird dann abfiltrirt; die Selensäure befindet sich in der Flüssigkeit.

Trennung des Selens von Metallen. — Die Verbindungen des Selens mit Metallen werden durch Salpetersäure, oder durch Königswasser oder durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali aufgelöst. Das Metall wird dadurch in Oxyd, das Selen in selenichte Säure verwandelt. Es bildet sich hierbei keine Selensäure. Man trennt aus der Auflösung die selenichte Säure von den Metalloxyden nach den oben angeführten Methoden. Das Selenquecksilber widersteht der Auflösung in reiner Salpetersäure.

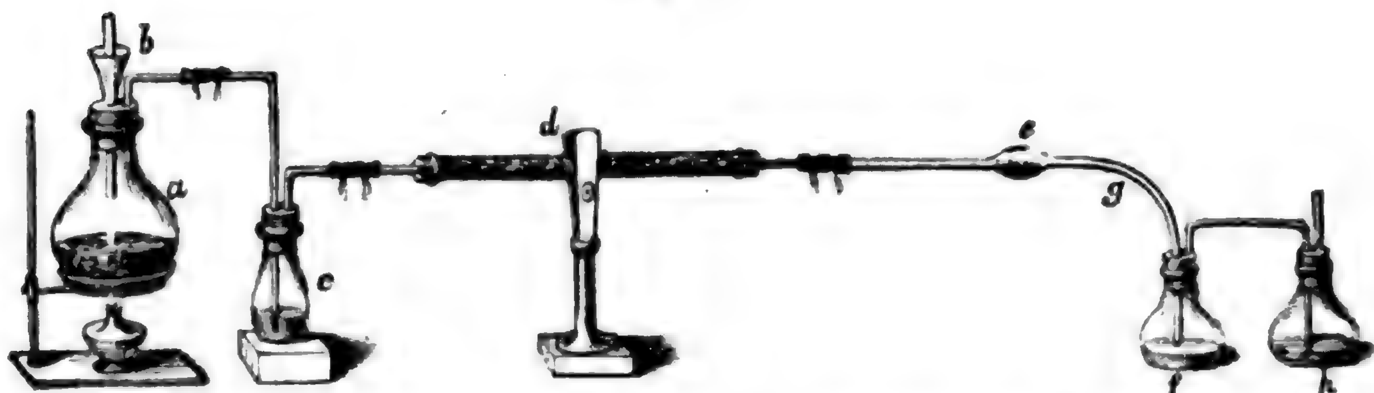
Die Trennung des Selens von den Metallen kann man auch sehr gut dadurch bewirken, dass man Chlorgas über die Verbindung leitet, und durch Erhitzen das flüchtige Chlorselen von den anderen nicht flüchtigen Chlormetallen abdestillirt. Die Selenmetalle lassen sich weit besser und in weit kürzerer Zeit durch Chlor zersetzen, als die Antimon- und Arsenikmetalle, weshalb diese Methode der Zersetzung bei Analysen von Selenmetallen sehr anzurathen ist. Man bedient sich dazu eines Apparats, wie er schon oben S. 217. beschrieben ist. Es ist gut, wenn die Glasröhre *g*, welche an die Glaskugel *e* angelöthet und

Fig. 10.



rechtwinklig gebogen ist, nicht von zu geringem Durchmesser sei. — Man bringt eine gewogene Menge der Selenverbindung in die Glaskugel *e*, und erwärmt diese, wenn der Apparat zu-

Fig. 11.




sammengesetzt und vollständig mit dem aus der Flasche *a* entwickelten Chlorgas angefüllt worden ist, durch die kleinste Flamme, die man mit einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Das entstehende Chlorselen fängt sogleich an sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich eine pomeranzengelbe, ölige Flüssigkeit von Selenchlorür und fliefst durch die Röhre in die Flasche *f*, welche bis zum dritten Theile mit Wasser angefüllt ist; hierin setzt sich Selen durch Zersetzung des Selenchlorürs ab, welches sich zwar nachher gröfstentheils in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor wieder auflöst, doch bleibt oft ein kleiner Theil desselben in Gestalt von Kügelchen auf dem Boden der Flasche zurück, die sich schwer in der chlorhaltigen Flüssigkeit auflösen. Nachher bildet sich nur Selenchlorid, das sich in der rechtwinklig gebogenen Röhre condensirt, und diese verstopfen kann, wenn sie zu eng ist. Es ist deshalb nothwendig, recht oft das entstandene Selenchlorid durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter nach der Flasche zu treiben.

Die meisten Selenmetalle werden durch Chlorgas so leicht zersetzt, dass schon nach einer Stunde, wenn der ganze Apparat sich mit Chlorgas angefüllt hat, alles Selen, in einer angewandten Quantität der Verbindung von einigen Grammen vollständig in Chlorselen verwandelt ist. Wenn man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe das Selenchlorid so viel als möglich von der Kugel weggetrieben hat, und man dann kein neues Selenchlorid sich mehr bilden sieht, ist die Operation beendet. Man lässt alsdann die Kugel allmälig erkalten; verdünnt die Flüssigkeiten in den Flaschen *f* und *h* mit Wasser, und leitet noch langsam Chlorgas hindurch, so dass dasselbe stark vorwaltet. Man schneidet dar-

auf den Theil der Röhre, in welchem noch Selenchlorid enthalten ist, mit einer scharfen Feile ab, und lässt ihn in die Flasche *f* fallen, die man dann schnell verschliefst. Das Chlorid wird schnell aufgelöst.

Die in der Kugel zurückgebliebenen Chlormetalle werden nun ferner nach Methoden analysirt, die früher schon angegeben worden sind. Wenn blofs Blei mit dem Selen verbunden war, ist es gut, die Glaskugel erst mit dem Chlorblei, und nachher für sich allein zu wägen, wodurch man das Gewicht des Chlorbleies erfährt. Bei Gegenwart von Kupfer ist es indessen unnöthig, das Gewicht der Chlormetalle zu bestimmen. Enthielt die Verbindung Eisen, so findet sich ein Theil des Eisenchlorids bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; ein anderer Theil desselben ist mit dem Selenchlorid verflüchtigt worden.

Die Flüssigkeit der Flasche *f* enthält das Selen als Selensäure. Ohne das freie Chlor aus ihr zu verflüchtigen, spült man sie in ein Becherglas, verdünnt sie noch mit Wasser und fällt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Selensäure als selensaure Baryterde. Es ist dies der Methode vorzuziehen, durch Kochen die Selensäure in selenichte Säure zu verwandeln, und diese durch schweflichte Säure zu reduciren.

Aus der von der selensauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird darauf die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure entfernt; man behandelt sie dann, nachdem man sie vorher mit Chlorwasserstoffsäure gekocht hat, noch mit schweflichter Säure, um zu sehen, ob sich etwas Selen reducirt, das entweder als selenichte Säure oder als Selensäure in der Auflösung enthalten war, und im letzteren Falle nicht vollständig als selensaure Baryterde aus einer sehr sauren Flüssigkeit gefällt worden war.

Wenn in der Selenverbindung Eisen enthalten war, bestimmt man darauf die Menge des Eisens, welche bei der Analyse mit dem Selenchlorid überdestillirt worden ist.

Diese Methode der Analyse ist besonders vortheilhaft anzuwenden, wenn die Selenverbindung Blei enthält. Es ist dann nur nothwendig, die Verbindung bei der Behandlung mit Chlorgas nicht zu stark, sondern sehr mäfsig zu erhitzen, weil sonst etwas Chlorblei mit dem Chlorselen verflüchtigt werden könnte.

Enthält die Selenverbindung Quecksilber, was sehr häufig der Fall ist, so wird dies bei dieser Methode in Quecksilberchlorid verwandelt, das sich mit dem Selenchlorid verflüchtigt

und in der Flüssigkeit der Flasche *f* auflöst. Wenn man aus der Flüssigkeit das Selen als selensaure Baryterde gefällt und die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure vollständig entfernt hat, so fällt man am besten das Quecksilber als Chlorür durch eine Auflösung von ameisensaurem Natron (S. 207). — Das in der Natur vorkommende Selenquecksilber, das mit vielem Schwefelquecksilber verbunden ist, enthält viel Kalkspath und Schwerspath als Bergart, von welchem es mechanisch zu trennen unmöglich ist. Durch Digestion mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kann es vom Kalkspath gereinigt werden. Wenn man darauf in dem oben gezeichneten Apparate das Selenquecksilber durch Chlorgas zersetzt hat, und alles Selen und alles Quecksilber als Chloride verflüchtigt worden sind, so bleibt der Schwerspath unzersetzt zurück, dessen Menge man bestimmen, und von dem Gewichte der angewandten Minerale abziehen muss.

Man kann die Verbindungen des Selens mit vielen Metallen noch nach einer anderen Methode untersuchen. Man schmelzt sie im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali, bis sie vollständig oxydirt sind. Dies kann in einem Platintiegel geschehen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches selensaures, kohlensaures und unzersetztes salpetersaures Alkali auflöst, aus welcher Auflösung man, nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure, die Selensäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde als selensaure Baryterde fällt. — Das oxydirte Metall bleibt bei der Behandlung mit Wasser ungelöst, wenn es im kohlensauren Alkali unauflöslich ist, was bei den meisten der Fall ist. Nach dem Aussüfsen wird es in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Menge desselben nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden beschrieben worden sind.

Noch eine andere Methode der Trennung, die in sehr vielen Fällen sehr gut anwendbar ist, ist die, dass man die Verbindung mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel auf die Weise schmelzt, wie es S. 286 gezeigt worden ist. Es bleiben nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser die Schwefelmetalle zurück, welche in der Auflösung des Schwefelnatriums nicht löslich sind; das Selen wird als Schwefelselen darin aufgelöst und vollständig gefällt, wenn die Auflösung mit einer verdünnten Säure übersättigt wird. Nach dem Aussüfsen digerirt man das Schwefelselen mit Chlorwasserstoffsäure, zu welcher man chlorsaures Kali gesetzt hat; es bleibt reiner Schwefel

fel zurück, der kein Selen enthält, und abfiltrirt werden kann. Aus der Auflösung fällt man das Selen durch schweflichte Säure.

Trennung des Selens vom Zinn, Antimon und Arsenik. — In Auflösungen können die Oxyde dieser Metalle von der selenichten Säure auf die Weise getrennt werden, dass man letztere durch schweflichte Säure reducirt, durch welche die Oxyde der anderen Metalle nicht reducirt werden. Ist Selensäure von diesen zu trennen, so wird dieselbe zuerst durch Chlorwasserstoffsäure in selenichte Säure verwandelt, und diese dann durch schweflichte Säure reducirt. — Aus der vom reducirten Selen getrennten Flüssigkeit werden die Oxyde der oben genannten Metalle nach Methoden bestimmt, die im Vorhergehenden beschrieben sind.

Die Selensäure kann ferner noch auf die Weise von der Arseniksäure in Auflösungen getrennt werden, dass man zu diesen eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde und freie Salpetersäure hinzufügt, durch welche letztere die arseniksaure Baryterde, nicht aber die selensaure Baryterde, aufgelöst wird. Diese wird durch Filtration getrennt, ihrem Gewichte nach bestimmt, und aus demselben das der Selensäure berechnet.

Sollte in Verbindungen Selensäure mit Oxyden des Antimons oder mit arsenichter Säure enthalten sein, so muss man suchen, diese in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die Selensäure aus der verdünnten sauren Auflösung (welche bei Gegenwart von Antimon vor der Verdünnung mit Weinsteinsäure versetzt wird) als selensaure Baryterde zu fällen. Man muss dabei aber eine Erwärmung vermeiden, weil durch diese ein Theil der Selensäure zu selenichter Säure reducirt werden könnte.

Die metallischen Verbindungen des Selens mit dem Arsenik können mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali so lange geschmolzen werden, bis sie vollständig oxydirt worden sind. Die geschmolzene Masse wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salpetersäure und mit salpetersaurer Baryterdeauflösung versetzt, und die gefällte selensaure Baryterde abgeschieden.

Enthält indessen eine Verbindung von Selen und Arsenik noch eine bedeutende Menge anderer Metalle, so ist es schwer, beim Schmelzen derselben mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali einen Verlust zu vermeiden, selbst wenn

man eine bedeutende Menge von kohlensaurem Alkali angewandt hat. Bei genauen Untersuchungen ist es daher zweckmäfsiger, die Verbindung mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali ganz oder gröfstentheils zu oxydiren, zu der Auflösung, wenn sie noch eine hinreichende Menge freier Salpetersäure enthält, kohlensaures Natron vorsichtig im Uebermaafse hinzuzufügen, das Ganze bis zur Trockniss abzudampfen und zu schmelzen. Die geschmolzene Masse behandelt man, wie es so eben angeführt worden ist.

Trennung des Selens vom Tellur. — Sind beide bei einer Analyse gemeinschaftlich durch schweflichte Säure gefällt worden, so schmelzt man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali bei nicht zu hoher Temperatur, setzt zu der Auflösung der geschmolzenen Masse Salpetersäure und salpetersaure Baryterde, und trennt die ungelöste selensaure Baryterde von der aufgelösten tellursauren Baryterde durchs Filtriren. In der filtrirten Auflösung wird die Tellursäure durch Chlorwasserstoffsäure in tellurichte Säure verwandelt, und diese durch schweflichte Säure reducirt.

Beim Schmelzen des Selens und Tellurs mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali kann indessen leicht ein Verlust entstehen. Es ist daher besser, das tellurhaltige Selen mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali zu behandeln, und wenn der gröfste Theil desselben oxydirt und eine bedeutende Menge freier Salpetersäure noch vorhanden oder zugesetzt worden ist, kohlensaures Natron im Uebermaafse hinzuzufügen, das Ganze abzudampfen, und die abgedampfte Masse zu schmelzen. Die geschmolzene Masse wird auf die so eben angeführte Weise behandelt.

Ist in einer Auflösung selenichte Säure von tellurichter Säure zu trennen, so wird dieselbe bis zur Trockniss abgedampft, und die trockene Masse mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf die angeführte Weise behandelt. Eben so verfährt man mit festen Verbindungen, die selenichte Säure enthalten.

Bestimmung der Mengen von selenichter Säure und von Selensäure, wenn beide zusammen vorkommen. — Man bestimmt zuerst die Menge der Selensäure in der durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit als selensaure Baryterde, und findet dann die Menge der selenichten Säure durch Schwefelwasserstoffgas, oder durch schwef-

lichte Säure. Im letzteren Falle ist es aber nothwendig, die überschüssige Baryterde vorher durch Schwefelsäure zu entfernen.

---

## L. Schwefel.

**Bestimmung des Schwefels.** — Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels verwandelt man ihn in Schwefelsäure, fällt diese durch ein Baryterdesalz, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde den Gehalt an Schwefel. Es wird zu dem Ende die Verbindung des Schwefels gewöhnlich mit Salpetersäure oder Königswasser digerirt, wodurch sie sich oxydirt und sich in der Säure auflöst. Der Schwefel wird durch das Uebermaafs der hinzugesetzten Säure in Schwefelsäure und nie in eine niedrigere Oxydationsstufe umgeändert; es erfordert indessen die gänzliche Verwandlung des Schwefels in Schwefelsäure viel Säure und eine sehr lange Digestion in der Wärme. In fast allen Fällen oxydirt sich das mit dem Schwefel verbundene Metall weit früher, als der Schwefel; gewöhnlich hat sich die ganze Menge des entstandenen Oxyds schon aufgelöst, während der gröfste Theil des Schwefels noch ungelöst ist, und nach längerer Digestion in der Wärme als zusammengebackene, gelbe Klumpen, nach kürzerer oft als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefäfses liegt. Da eine vollkommene Oxydirung des Schwefels zu lange Zeit erfordern würde, so verdünnt man die Auflösung mit Wasser, wenn sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, und filtrirt diesen auf einem genau gewogenen Filtrum. Darauf süfst man den Schwefel aus und trocknet ihn bei der gelindesten Wärme so lange, bis er nichts mehr an Gewicht verliert. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum, und berechnet aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die darin enthaltene Menge Schwefel. Die Summe beider gefundenen Schwefelmengen giebt den Gehalt an Schwefel in der untersuchten Substanz.

Wenn man eine schwefelhaltige Substanz durch rauchende Salpetersäure oxydirt, ist die Einwirkung weit heftiger, als wenn

statt derselben eine schwächere Säure oder Königswasser angewandt wird. Pulvert man die Schwefelverbindung, und behandelt sie dann mit einem hinlänglichen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure, so scheidet sich gewöhnlich kein Schwefel aus, sondern die ganze Menge desselben wird in Schwefelsäure verwandelt. Man bedient sich jedoch der rauchenden Salpetersäure nicht immer, da die Anwendung derselben viel Vorsicht erfordert. Um zu verhüten, dass bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure etwas von der Verbindung durch Wegschleudern verloren geht, bringt man dieselbe am besten in einen geräumigen Kolben, und giefst dann die rauchende Säure in kleinen Portionen durch einen Trichter hinein; man darf nicht eher eine neue Menge Säure hinzugiefsen, als bis die jedesmal entstehende heftige Einwirkung nachgelassen hat. Darauf erwärmt man, setzt viel Wasser zu der oxydirten Masse, und fällt, wenn aller Schwefel sich aufgelöst hat, die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum.

Sicherer noch verfährt man bei der Oxydation der zu untersuchenden Schwefelverbindung auf die Weise, dass man dieselbe im gepulverten Zustande in einer kleinen Glasröhre, die einen etwas grofsen Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, abwägt, sie sodann in eine Flasche bringt, welche die gehörige Menge von rauchender Salpetersäure enthält, und diese dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliefst. Es ist hierbei nöthig, dass die Flasche von ziemlich grofsem Inhalt sei, weil sonst leicht der Stöpsel bei der starken Einwirkung der Säure auf die Schwefelverbindung abgeworfen werden, oder überhaupt die Flasche zerspringen kann. Nach der Einwirkung wird die Flasche erwärmt, nachdem der Stöpsel abgenommen ist. Sollte noch etwas Schwefel sich abgeschieden haben, so setzt man etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzu, und erwärmt. Es pflegt sich dann alles aufzulösen.

Die schwefelsaure Baryterde, die bei diesen Operationen erhalten wird, lässt sich weit schwerer aussüfsen, als es sonst der Fall ist, weil durch die Gegenwart der Salpetersäure und durch den Ueberschuss des Baryterdesalzes zugleich etwas salpetersaure Baryterde niedergeschlagen worden ist, die nur durch langes Aussüfsen mit heifsem Wasser von der schwefelsauren Baryterde getrennt werden kann. Bei dem Aussüfsen dieser schwefelsauren Baryterde ereignet es sich sehr oft, dass, nach-

dem die saure Flüssigkeit klar abfiltrirt worden ist, das Aussüfsungswasser milchicht durchs Filtrum läuft. Man muss deshalb das Filtrum für diese schwefelsaure Baryterde von nicht zu feinem, sondern von mehr dichterem Papier wählen; das Milchichtwerden aber vermeidet man in den meisten Fällen auf folgende Weise: Man giefst, nachdem die schwefelsaure Baryterde sich vollständig in der sauren Flüssigkeit gesenkt hat, diese erst durchs Filtrum, doch so, dass ein kleiner Theil derselben, ungefähr eine Schicht von einer oder zwei Linien, mit der schwefelsauren Baryterde im Becherglase zurückbleibt. Auf diese giefst man dann eine bedeutende Menge von heifsem Wasser, rührt Alles gut um, und lässt das Wasser mit der schwefelsauren Baryterde an einem warmen Orte längere Zeit mit einander digeriren. Das Wasser giefst man durchs Filtrum und lässt eine kleine Menge davon bei der schwefelsauren Baryterde, welche wiederum mit einer neuen Menge von heifsem Wasser auf die erwähnte Weise behandelt wird. Man wiederholt dies noch ein oder einige Male, und bringt dann die milchichte Mengung von schwefelsaurer Baryterde mit Wasser aufs Filtrum. Immer muss man indessen die Vorsicht anwenden, nach dem Abfiltriren der klaren Flüssigkeit das Aussüfsungswasser in ein anderes Glas laufen zu lassen, um, wenn dasselbe trübe abläuft, nicht eine grofse Menge von Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Besonders wird das trübe Aussüfsungswasser nur durch sehr oft erneuertes Filtriren erst klar. Kleine Mengen von suspendirter schwefelsaurer Baryterde setzen sich in dem Aussüfsungswasser erst nach einiger Zeit ab.

Wenn man so viel als möglich die Anwendung der Salpetersäure vermeiden will, oxydirt man den Schwefel in den schwefelhaltigen Substanzen durch chlorsaures Kali mit einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure. Man übergiefst die Substanz zuerst mit letzterer Säure, und setzt dann in Pausen kleine Mengen von chlorsaurem Kali hinzu, während das Ganze mäfsig erhitzt wird, und wartet mit dem Zusetzen von chlorsaurem Kali jedesmal so lange, bis die zuvor hinzugefügte Menge vollständig zersetzt und nicht mehr viel freies Chlor in dem Gefäfse enthalten ist. Es finden hier übrigens dieselben Erscheinungen Statt, wie bei der Oxydation durch Königswasser oder durch Salpetersäure. Das mit dem Schwefel verbundene Metall oxydirt sich früher als dieser; man fährt daher mit dem Oxydiren so lange fort, bis der Schwefel von ganz gelber Farbe zurückgeblieben ist.

Der fernere Gang der Analyse bei gewöhnlichen Untersuchungen von Schwefelverbindungen ist ganz einfach; man hat in der abfiltrirten Flüssigkeit die anderen aufgelösten Oxyde zu bestimmen. Da aber die zum Fällen der Schwefelsäure überschüssig angewandte Baryterde leicht Irrungen hervorbringen kann, so ist es am besten, zuerst diese aus der Flüssigkeit zu entfernen. Man setzt daher Schwefelsäure zu der Auflösung, doch vermeidet man einen grofsen Ueberschuss dieser Säure; darauf filtrirt man die erhaltene schwefelsaure Baryterde ab, und wirft sie nach dem Aussüfsen fort. Das Aussüfsen dieser schwefelsauren Baryterde geschieht immer leicht, da sie wegen des Ueberschusses von Schwefelsäure nicht mit salpetersaurer Baryterde gemengt sein kann. Wenn dies geschehen ist, fällt man die in der Auflösung enthaltenen Oxyde.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. — Die Verbindungen des Schwefels mit den genannten Metallen werden alle auf die eben beschriebene Weise behandelt, doch müssen manche derselben, namentlich die Verbindungen des Schwefels mit Mangan, und auch einige Verbindungen des Schwefels mit Eisen, mit einer etwas starken und wo möglich heifsen Salpetersäure, oder mit starkem und heifsem Königswasser übergossen werden; bei Anwendung einer sehr schwachen Säure könnte in der Kälte leicht eine schwache Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas stattfinden, wodurch ein Verlust an Schwefel entstehen würde. Wenn man die Oxydation durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure bewerkstelligt, so darf man daher auch die zu untersuchende Verbindung nicht zuerst mit reiner Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, sondern muss dieselbe mit chlorsaurem Kali mengen, und das Gemenge nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure behandeln.

Es ist besser, die genannten Verbindungen gepulvert und nicht in ganzen Stücken anzuwenden, weil diese sich zuerst nur auf der Oberfläche oxydiren und dann mit einer Kruste von Schwefel überziehen, wodurch oft ein Theil der Verbindung gegen die Einwirkung der Säure geschützt wird.

Der Schwefel, der sich bei diesen Analysen abscheidet, ist im Anfange gewöhnlich von grauer Farbe. Man darf ihn nie früher abfiltriren, als bis durch fortgesetzte Digestion die Farbe desselben rein gelb geworden ist. Man erhält den Schwefel immer von gelber Farbe und von möglichster Reinheit, wenn man

die gepulverte Schwefelverbindung, nachdem man sie mit den oxydirenden Säuren warm oder kalt übergossen hat, nur bei mäfsig erhöhter Temperatur digerirt, so dass die Flüssigkeit niemals zum Kochen kommen kann. Man verhindert dadurch, dass der ausgeschiedene Schwefel sich zu einem oder mehreren Klumpen zusammenballt, die nicht gut von den Säuren benetzt werden, und lange, ungeachtet eines längeren Kochens, eine graue Farbe behalten können. Der Schwefel scheidet sich dann als gelbes Pulver aus.

Wenn man das Gewicht des Schwefels nach vollständigem Trocknen auf dem gewogenen Filtrum bestimmt hat, muss man ihn verbrennen, um zu sehen, ob er auch ganz rein gewesen ist. Man nimmt zu dem Ende so viel aus dem Filtrum, als sich davon trennen lässt, und erhitzt den Schwefel in einem kleinen tarirten Porcellantiegel stark, wodurch er sich verflüchtigt und verbrennt. Bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, so bestimmt man das Gewicht desselben; er besteht gewöhnlich aus dem Oxyde des Metalls, mit welchem der Schwefel verbunden war, oft indessen auch, wenn man die in der Natur vorkommenden Schwefelverbindungen untersucht, aus Quarz oder einer anderen Bergart. Das Oxyd war natürlich als Schwefelmetall in dem ausgeschiedenen Schwefel enthalten, das Schwefelmetall ist aber durch Glühen beim Zutritt der Luft in basisch schwefelsaures Oxyd verwandelt, welches bei einer sehr starken Hitze, da die Quantität desselben gewöhnlich nur geringe ist, fast immer die Schwefelsäure ganz verliert. Man berechnet aus dem Gewichte des zurückgebliebenen Oxyds die darin enthaltene Menge des Metalls, und zieht diese von der gefundenen Schwefelmenge ab, wodurch erst der wahre Gehalt an Schwefel in der Verbindung gefunden wird. Das Oxyd löst man darauf in Chlorwasserstoffsäure auf, wobei die geringe Menge der Bergart, oder auch Kieselsäure zurückbleibt, die man dann abfiltrirt und dem Gewichte nach bestimmt. Letztere pflegt sowohl in den in der Natur vorkommenden, als auch manchmal, wiewohl selten, in den künstlichen Schwefelverbindungen enthalten zu sein. Die Auflösung der kleinen Menge des Oxyds wird mit einer Auflösung von einem Baryterdesalz versetzt, um zu sehen, ob vielleicht noch Schwefelsäure in dem geglühten Rückstande enthalten gewesen ist. Hat sich wirklich dadurch schwefelsaure Baryterde gebildet, so bestimmt man die darin befindliche Menge Schwefelsäure, und zieht diese von der gefundenen Menge des Oxyds

ab; dann bestimmt man in dieser kleinen Menge Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel, und fügt diesen zu der früher erhaltenen Schwefelmenge hinzu. — Indessen wird man in den geglühten Oxyden selten Schwefelsäure finden, wenn die Menge derselben sehr gering ist, und wenn man eine starke Glühhitze angewandt hat. Ist die Menge des zurückgebliebenen Oxyds gröfser, und übersteigt sie die Menge von einem Centrigramm, bei einigen Grammen der angewandten Schwefelverbindung, so war der abgeschiedene und gewogene Schwefel gewiss nicht von rein gelber Farbe.

Wenn bei der Oxydation eines Schwefelmetalles durch Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure der Schwefel sich als zusammenhängende Masse von gelber Farbe abgeschieden hat, und es möglich ist, die saure Auflösung durch Abgiefsen von demselben zu trennen, so ist es sehr vortheilhaft, das Filtriren durch ein gewogenes Filtrum ganz zu vermeiden, da das Wägen eines Filtrums, und einer Substanz mit demselben, immer mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Man wäscht dann lieber den Schwefel mit vielem warmen Wasser ab, trocknet ihn im Becherglase selbst, aber bei einer Hitze, bei welcher er nicht schmelzen kann, wägt ihn in einem kleinen Porcellannäpfchen, bis er nicht mehr an Gewicht verliert, und verbrennt ihn in demselben.

Statt nach dieser ausführlich beschriebenen Methode können nicht nur die genannten, sondern fast alle Schwefelmetalle auch auf folgende Weise analysirt werden. Man mengt eine gewogene Menge der fein gepulverten Schwefelverbindung mit dem Dreifachen von gepulvertem salpetersauren Kali oder Natron, zu welchem man fast eben so viel kohlensaures Natron gesetzt hat. Das Schmelzen kann in einem Porcellantiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geschehen. Da derselbe aber durch die Einwirkung des Alkalis sehr angegriffen, und die schmelzende Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt wird, so ist es besser, das Schmelzen in einem Platintiegel vorzunehmen, doch ist es dann zu empfehlen, die Masse des kohlensauren Alkalis noch zu vermehren, um das Platin möglichst gegen die Einwirkung des schmelzenden salpetersauren Alkalis zu schützen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt. Durch die Oxydation vermittelst des salpetersauren Alkalis, ist aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt worden. Das Wasser löst schwefelsaures, unzerzetz-

tes salpetersaures, salpetrichtsaures und kohlensaures Alkali auf, während die Metalle im oxydirten Zustand ungelöst zurückbleiben. Nach dem Aussüfsen werden diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach Methoden getrennt und bestimmt, die im Vorhergehenden beschrieben sind. Die Auflösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und durch Zusatz von Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt.

Auf diese Weise können jedoch die Schwefelmetalle nur dann behandelt werden, wenn sie nicht viel Schwefel enthalten; bei denen aber, die einen grofsen Ueberschuss von Schwefel enthalten, und einen Theil desselben durch blofses Erhitzen verlieren, ist die Einwirkung beim Schmelzen so stark, dass ein Verlust an Schwefel dadurch entstehen kann. Auch wenn dieselben eine Bergart enthalten, kann diese nicht gut bestimmt werden.

Man kann dann eine Methode anwenden, die eigentlich wesentlich von Kemp herrührt. Man verwandelt das Schwefelmetall in ein feines Pulver, mengt dieses mit der dreifachen Menge von chlorsaurem Kali und von kohlensaurem Kali oder Natron, und bringt das Gemenge in ein weites Glasrohr, wie man es bei organischen Analysen anwendet. Dasselbe ist an einem Ende zugeschmolzen. Vor das Gemenge legt man eine Mengung von kohlensaurem Alkali mit etwas wenigem chlorsauren Kali. Man bringt die ganze Röhre in einem Ofen behutsam nach und nach zum Glühen, doch so, dass der vordere Theil, der nichts vom Schwefelmetall enthält, zuerst erhitzt wird, und auch während der ganzen Operation glühend bleibt. Die geglühte Salzmasse wird darauf mit Wasser behandelt. Die klare Lösung wird abgegossen, das Ungelöste filtrirt und ausgesüfst. In der filtrirten Lösung wird, nachdem sie durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt ist, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Das Ungelöste wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst. — Diese Methode der Bestimmung des Schwefels hat nur den Nachtheil, dass durch das kohlensaure Alkali das Glas angegriffen, und von der schmelzenden Masse Kieselsäure aufgelöst wird.

Andere Schwefelverbindungen erfordern bei der Analyse eine etwas andere Behandlungsart.

Trennung des Schwefels vom Blei. — Die Verbindung des Bleies mit Schwefel wird, im gepulverten Zustande, durch rauchende Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd ver-

wandelt und auf die Weise behandelt, wie es S. 174 gezeigt worden ist. Will man indessen genau die Menge des Schwefels in einer Verbindung des Schwefels mit Blei erfahren, so ist oft anzurathen, diese Verbindung mit Chlorgas auf die Weise zu behandeln, wie es in diesem Abschnitte weiter unten angegeben werden wird. Besonders auch ist es gut, diese Methode anzuwenden, wenn das Schwefelblei mit anderen Schwefelmetallen verbunden ist; denn in diesem Falle wird oft die Analyse, wenn sie auf gewöhnliche Weise angestellt wird, etwas schwierig.

Behandelt man nämlich eine solche Schwefelverbindung mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, so kann der sich ausscheidende Schwefel nicht nur schwefelsaures Bleioxyd, sondern auch Chlorblei enthalten. Man darf daher nur Salpetersäure anwenden. Hat sich der Schwefel der Schwefelverbindung durch Behandlung mit dieser Säure nicht vollkommen oxydirt (was nur der Fall ist, wenn man rauchende Salpetersäure angewandt hat), so kann der ausgeschiedene Schwefel schwefelsaures Bleioxyd enthalten, von dem jedoch gewöhnlich der gröfste Theil in der Salpetersäure aufgelöst ist. Man muss beide auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn es nicht möglich ist, die saure Flüssigkeit und das Waschwasser durch Abgiefsen vom Bodensatze zu trennen, wie es oben angeführt worden ist. Nach dem Trocknen und Wägen wird dieser Bodensatz, so wie auch der Inhalt des Filtrums geglüht, um den Schwefel zu verbrennen, dessen Gewicht man durch den Gewichtsverlust findet. Das schwefelsaure Bleioxyd bleibt zurück und wird seinem Gewichte nach bestimmt. Aus demselben berechnet man sowohl die Menge des darin enthaltenen Bleioxyds, als auch die der Schwefelsäure, oder vielmehr die des Bleies und des Schwefels. — In der vom Schwefel und vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann schwefelsaures Bleioxyd enthalten sein. Man setzt deshalb zu dieser Flüssigkeit eine geringe Menge einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und vermeidet jeden Ueberschuss. Aus der geringen Menge von schwefelsaurer Baryterde bestimmt man die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Man darf nun nicht die überschüssig hinzugesetzte Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure entfernen, weil durch diese schwefelsaures Bleioxyd gefällt werden würde; sondern es ist am besten, durch Schwefelwasserstoffgas das noch aufgelöste Bleioxyd und die Oxyde der anderen darin enthaltenen Metalle als Schwefelmetalle zu fällen, und diese dar-

auf nach Methoden zu untersuchen, die im Vorhergehenden ausführlich angegeben sind. — Hat man zur Oxydation der Schwefelverbindung eine bedeutende Menge von Salpetersäure genommen, so wird von dieser gewöhnlich die ganze Menge des entstandenen schwefelsauren Bleioxyds aufgelöst.

Am besten ist es immer, in der fein gepulverten Verbindung durch rauchende Salpetersäure das Schwefelblei vollkommen zu oxydiren. Man kann auch in den meisten Fällen die Analyse dieser Schwefelverbindungen auf die Weise verkürzen, dass man sie mit salpetersaurem und kohlensaurem Alkali auf die oben angeführte Art behandelt.

Trennung des Schwefels vom Wismuth. — Die Verbindung des Schwefels mit Wismuth wird blofs durch reine Salpetersäure, nicht durch Königswasser zersetzt, weil die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure die quantitative Bestimmung des Wismuthoxyds erschwert (S. 177). Der abgeschiedene Schwefel muss zuerst mit Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure sauer gemacht worden ist, so lange ausgesüfst werden, bis alles Wismuthoxyd ausgewaschen ist, darauf wird mit reinem Wasser vollkommen ausgesüfst. Aus der abfiltrirten Auflösung wird zuerst durch kohlensaures Ammoniak das Wismuthoxyd gefällt; die hiervon getrennte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und schlägt durch eine Auflösung von Chlorbaryum die Schwefelsäure nieder.

Trennung des Schwefels vom Silber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls nur durch reine Salpetersäure zersetzt. Aus der vom Schwefel abfiltrirten Auflösung wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und aus der vom Chlorsilber getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es ist hierbei zu bemerken, dass der abgeschiedene Schwefel sehr gut mit heifsem Wasser ausgewaschen werden muss, weil das entstandene schwefelsaure Silberoxyd im Wasser schwerlöslich ist. Um die Auflöslichkeit desselben zu befördern, kann man zu dem Aussüfsungswasser einige Tropfen Salpetersäure hinzufügen.

Während dieser Untersuchung ist es nothwendig, mit Sorgsamkeit zu verhüten, dass in die salpetersaure Auflösung des Schwefelsilbers, oder der Substanz, die dasselbe enthält, nicht etwa eine geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure durch im Laboratorium entwickelte saure Dämpfe komme, weil dadurch der ausgeschiedene Schwefel Chlorsilber enthalten könnte.

Trennung des Schwefels vom Quecksilber. — Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber können nur mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt werden, da bloſse Salpetersäure sie nicht angreift. Sehr oft oxydirt sich hierbei die ganze Menge des Schwefels. Man fällt nun zuerst durch Chlorbaryum die Schwefelsäure, und bestimmt dann erst die Menge des Quecksilbers, was in diesem Falle, wegen der Anwesenheit der Salpetersäure, mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Am besten thut man dann, das Quecksilber durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu fällen, eine Methode, die S. 208. angeführt worden ist.

Trennung des Schwefels vom Golde und Platin. — Aus den Verbindungen des Schwefels mit Gold und Platin wird durch Glühen der Schwefel verjagt; es bleiben dann die Metalle rein zurück, deren Menge bestimmt wird. Die Quantität des Schwefels findet man nun durch den Verlust. Will man die Menge des Schwefels nicht bloſs aus dem Glühverlust, sondern unmittelbar bestimmen, so müssen die Verbindungen mit Königswasser behandelt werden; aus den Auflösungen wird zuerst das aufgelöste Gold durch Oxalsäure oder durch Eisenchlorür, das Platin durch ameisensaures Alkali gefällt, und darauf die Schwefelsäure durch Chlorbaryum.

Trennung des Schwefels vom Zinn. — Die Verbindungen des Schwefels mit dem Zinn oxydirt man durch Königswasser; indessen ist es gewöhnlich vorzuziehen, dieselben durch Chlorgas auf die Weise zu zerlegen, wie es weiter unten wird angeführt werden.

Trennung des Schwefels vom Titan. — Die Verbindung des Schwefels mit Titan verwandelt man durch starkes Glühen beim Zutritt der Luft in Titansäure, und berechnet aus dem Gewichte der erhaltenen Säure die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn nämlich diese durchaus rein war. Will man hingegen unmittelbar die Menge des Schwefels in dieser Verbindung finden, so ist es am besten, sie mit rauchender Salpetersäure oder starkem heiſsen Königswasser zu oxydiren, so dass aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt wird; man setzt dann Wasser hinzu und schlägt durch Ammoniak die Titansäure nieder. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Chlorwasserstoffsäure sauer und fällt durch Chlorbaryum die Schwefelsäure. — Man kann auch die Verbindung durch

Chlorgas auf die Weise zerlegen, wie es weiter unten gezeigt werden wird.

Trennung des Schwefels vom Antimon und Arsenik. — Die Verbindungen des Schwefels mit diesen, so wie noch mit anderen Metallen, untersucht man nach Methoden, die schon früher in den Abschnitten angeführt worden sind, wo von diesen Metallen die Rede gewesen ist.

Trennung des Schwefels vom Tellur. — Wenn die Verbindung durch Königswasser zersetzt wird, so muss der rückständige Schwefel lange mit demselben behandelt werden, damit er kein Tellur enthalte. Die Schwefelsäure scheidet man auf gewöhnliche Weise; die tellurichte Säure wird, nach Abscheidung der überschüssig hinzugefügten Baryterde, durch schweflichtsaures Alkali reducirt. — Auch durch Chlorgas gelingt die Zersetzung des Schwefeltellurs sehr gut.

Trennung des Schwefels vom Selen. — Diese geschieht auf ähnliche Weise, wie die des Schwefels vom Tellur, entweder durch Königswasser oder durch Chlorgas. Sollte die Verbindung durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali zu Selensäure und zu Schwefelsäure oxydirt worden sein, so werden diese nach einer Methode getrennt, welche weiter unten beschrieben werden wird.

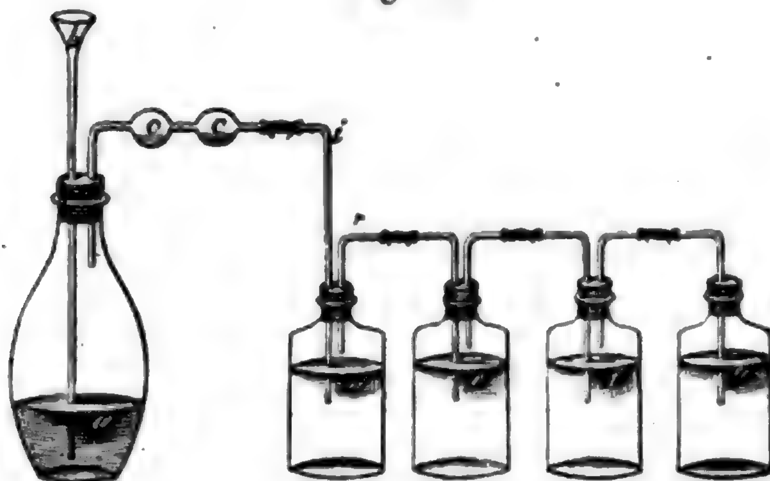
Trennung des Schwefels von den Metallen der Alkalien und Erden. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden sind deshalb schwer zu untersuchen, weil aus ihnen, selbst bei Behandlung mit solchen Säuren, die am besten oxydiren, Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird. Es glückt fast niemals, sie durch rauchende Salpetersäure so zu oxydiren, dass dabei kein Verlust stattfindet, da selbst diese Säure Spuren von Schwefelwasserstoffgas aus ihnen entwickeln kann. Am besten und ohne Verlust geschieht die Oxydation auf die Weise, dass man die alkalische Schwefelverbindung in einem Gläschen abwägt, und dasselbe mit der rauchenden Salpetersäure in einer grofsen Flasche in Berührung bringt, die darauf möglichst schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird, wie dies schon oben, S. 452, angegeben ist.

Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben in Auflösungen enthalten sind, geschieht auf die Weise, dass man sie durch eine Säure zersetzt; das entstehende Oxyd des alkalischen Metalles verbindet sich dann mit der angewandten Säure, und

die Menge desselben kann hierauf nach Methoden bestimmt werden, von denen früher die Rede gewesen ist. Die Menge des Schwefels findet man dann durch den Verlust. Will man indessen die Menge des Schwefels auch bestimmen, so pflegt man gewöhnlich das Volumen des Schwefelwasserstoffgases zu bestimmen, das bei der Zersetzung durch eine Säure entbunden wird; besser ist es jedoch, den Schwefel an ein Metall zu binden, und aus dem entstandenen Schwefelmetall den Gehalt an Schwefel zu berechnen.

In einigen besonderen Fällen wendet man folgende Methode hierzu an: Man thut die Auflösung des gewogenen Schwefelmetalles, oder auch die trockene Verbindung des Schwefels mit dem Metall eines Alkalis oder einer alkalischen Erde, wenn man dieselbe nicht durch rauchende Salpetersäure zersetzen will, in eine Flasche *a*, welche, wie alle übrigen Flaschen des Apparats,

Fig. 12.



von geringer Gröfse sein muss. Diese verschliefst man sorgfältig luftdicht mit einem Korke, durch welchen, wie bei einer gewöhnlichen Gasentbindungsflasche, der Hals eines Trichters *b* beinahe bis auf den Boden der Flasche geht; aufserdem wird noch eine Gasentbindungsröhre dadurch geleitet. Diese Gasentbindungsröhre wird durch eine Kautschuckröhre mit einer anderen Glasröhre *i* verbunden; die Glasröhre *i* geht durch den Kork, womit die Flasche *d* luftdicht verschlossen ist, und steht einen Zoll tief unter der Flüssigkeit in derselben. Durch denselben Kork geht noch eine andere Röhre *r*. Die Flasche *d* ist bis $^2/_3$ ihres Volumens mit einer metallischen Auflösung gefüllt. Die Röhre *r* steht ungefähr einen halben Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit und ist aufserhalb der Flasche rechtwinklig gebogen. Auf dieselbe Weise werden vier Flaschen, *d*, *e*, *f* und *g*, mit einander verbunden, doch geschieht dies so, dass die letzte Flasche *g* nur

lose und nicht luftdicht mit einem Korke bedeckt ist. Zu der metallischen Auflösung, womit die Flaschen bis zu zwei Drittheil ihres Volumens gefüllt werden, kann man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyde in Kalihydrat wählen. Man kann auch die Flaschen mit einer Auflösung von Kupferchlorid füllen. In die ersten drei Flaschen, *d*, *e* und *f*, giefst man eine neutrale Auflösung desselben; in die vierte Flasche *g* thut man aber eine Auflösung von Kupferchlorid, die durch Ammoniak alkalisch gemacht worden ist, wodurch das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch eine blofse Kupferchloridauflösung.

Hat man keine Auflösung des Schwefelmetalles, sondern dasselbe im festen Zustande angewandt, so füllt man die Entbindungsflasche *a* so weit mit ausgekochtem Wasser, dass der Hals des Trichters *b* tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt; darauf giefst man vorsichtig die Säure, welche die Zersetzung des Schwefelmetalles bewirken soll, in kleinen Portionen durch den Trichter *b*. Gewöhnlich wählt man hierzu verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Es entwickelt sich nun Schwefelwasserstoffgas; dies wird durch die Auflösung in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelkupfer absondert. Man muss darauf sehen, dass das Gas sich nur sehr langsam entwickelt, weil bei raschem Strömen leicht etwas davon unabsorbirt entweichen kann. Eine langsame Entwickelung des Gases wird durch vorsichtiges Hinzugiefsen der Säure bewirkt. Nothwendig ist auch, dass die Glasröhren, die in die metallischen Auflösungen hineingehen, nicht sehr tief unter der Oberfläche der Flüssigkeit endigen.

Wenn die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases ganz aufgehört hat, ist noch der leere Raum der Entbindungsflasche *a* mit diesem Gase gefüllt; auch hat die saure Auflösung in derselben noch Schwefelwasserstoff aufgelöst. Damit so wenig wie möglich vom Gase in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, muss man zu dem zu untersuchenden Schwefelmetall vor der Zersetzung nur wenig Wasser giefsen. Um aber alles Schwefelwasserstoffgas vollständig aus der Entbindungsflasche auszutreiben, muss man, nachdem die Gasentwickelung aufgehört hat, und die Auflösung in der Flasche durch hinzugesetzte Säure sehr sauer geworden ist, diese Flüssigkeit längere Zeit vorsichtig erhitzen, und darauf durch den Trichter *b* mit Behutsamkeit nach und nach eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gie-

fsen. Hierdurch wird Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas in die anderen Flaschen treibt, worin es absorbirt wird.

Wenn dies geschehen ist, nimmt man den Apparat aus einander, und filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer so schnell wie möglich. Man hat nicht nöthig es auszusüfsen, sondern man oxydirt es, und fällt die entstandene Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde bestimmt man die Menge des Schwefels, die in der zu untersuchenden Substanz vorhanden war. Damit aller Schwefel des Schwefelkupfers sich vollständig oxydirt, behandelt man dieses am besten mit rauchender Salpetersäure. Will man den Gebrauch derselben vermeiden und gewöhnliche Salpetersäure, Königswasser oder chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure anwenden, so muss man das Schwefelkupfer ohne Filtrum oxydiren, um den sich ausscheidenden Schwefel bestimmen zu können.

Statt der Kupferchloridauflösung darf man nicht etwa eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, welche wohlfeiler ist, anwenden. Denn in diesem Falle müsste man das erhaltene Schwefelkupfer gut aussüfsen; aber während des Aussüfsens kann sich etwas davon oxydiren, was besonders leicht geschieht, wenn die Auflösung vorher ammoniakalisch gemacht worden war.

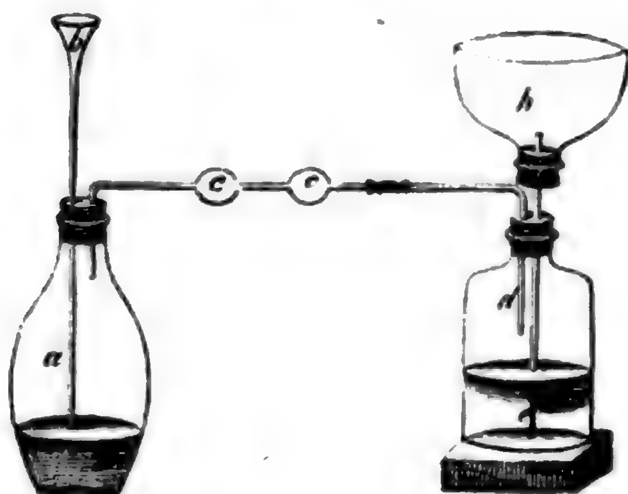
Hat man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Kalihydrat angewandt, so kann man unmittelbar aus der Menge des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies, das auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden muss, die Menge des Schwefelwasserstoffgases berechnen. Man muss nur dafür gesorgt haben, dass in der Auflösung, durch das spätere Hindurchleiten des Kohlensäuregases nicht kohlensaures Bleioxyd erzeugt worden ist, was man durch eine hinreichende Menge von Kalihydrat verhindern kann.

Diese Methode, den Schwefel in einer Substanz durch Verwandlung in Schwefelwasserstoffgas zu bestimmen, ist besonders sehr gut anzuwenden, wenn aufser dem Schwefelwasserstoffgas zugleich noch andere Gasarten entwickelt werden, die von der metallischen Auflösung, wenigstens von der in den drei ersten Flaschen, *d*, *e* und *f*, nicht absorbirt werden, wie z. B. Wasserstoffgas oder Kohlensäuregas.

Wenn man gewiss weifs, dass sich bei der Zersetzung nur

Schwefelwasserstoffgas entwickelt, so kann man sich eines Apparats bedienen, der weniger zusammengesetzt ist. Die Flasche *a*, in welcher die Entbindung des Gases geschieht, ist so eingerichtet, wie beim vorigen Apparate. Durch den Kork, womit die Flasche luftdicht verschlossen ist, geht ebenfalls ein Trichter *b* mit sehr langem Halse beinahe bis auf den Boden des Gefäfses; auch führt dadurch eine Gasentbindungsröhre, die durch ein Kautschuckrohr mit einer anderen Röhre *d* verbunden ist. Diese ist auch wieder rechtwinklicht gebogen, und geht durch einen Kork in die luftdicht verschlossene Flasche *e*, welche mit einer metallischen Auflösung halb angefüllt ist; es reicht aber die Röhre *d* nicht in die Flüssigkeit hinein, sondern endigt ungefähr einen Zoll über der Oberfläche derselben. Aufserdem geht noch eine andere gerade Glasröhre durch den Kork der Flasche *e*, die beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt. Oberhalb des Korkes ist diese Röhre mit einer Flasche *h* verbunden, deren Boden abgesprengt worden ist. Man kann hierzu ein sogenanntes grofses Medicinglas mit abgesprengtem Boden anwenden. Die Verbindung wird so bewirkt dass man die Oeffnung der Flasche *h* mit einem Kork schliefst, und durch diesen die gerade Glasröhre luftdicht hineinführt, so dass sie einige Linien aus dem Korke heraussteht.

Fig. 13.




Wenn der Apparat zusammengestellt ist, giefst man vorsichtig durch den Trichter *b* verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in die Entbindungsflasche, und entwickelt dadurch Schwefelwasserstoffgas; dies geht in die Flasche *e*, und bewirkt, dass die metallische Auflösung in die Flasche *h* hinaufsteigt. Durch den Druck, den die Flüssigkeit in der Flasche *h* ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der Flasche *e* leicht absorbirt. Sobald kein Gas mehr entwickelt wird, erhitzt man nach und nach die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche *a*, und giefst nach dem Erkalten durch den Trichter *b* vorsichtig nach und nach etwas von einer Auflösung von kohlensaurem Ammo-

niak, damit sich Kohlensäuregas entwickelt, welches alles Schwefelwasserstoffgas aus der Entbindungsflasche forttreibt.

Zur metallischen Auflösung in der Flasche *e* wählt man am besten eine Auflösung von Kupferchlorid mit überschüssig hinzugesetztem Ammoniak, wodurch auch das nachher entwickelte Kohlensäuregas absorbirt wird. Wenn alles Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt worden, und die Flüssigkeit aus der Flasche *h* in die Flasche *e* zurückgeflossen ist, nimmt man den Apparat vorsichtig aus einander. Das entstandene Schwefelmetall sammelt man dann, und behandelt es auf die oben angeführte Weise.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs nach letzterer Methode erfordert mehr Uebung, Genauigkeit und Handgeschicklichkeit, als die nach der ersten S. 462 beschriebenen Methode.

Bei diesen Operationen, wobei ein Schwefelmetall zersetzt worden ist, muss nun auch die Menge des Oxyds bestimmt werden, das in der Entbindungsflasche *a* durch die hinzugesetzte Säure aufgelöst worden ist. Es kann sich indessen bei dieser Zersetzung in der Entbindungsflasche reiner Schwefel abgeschieden haben, und zwar geschieht dies immer, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalles höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. In diesem Falle muss man darauf sehen, dass die Flüssigkeit in der Flasche *a* stets sauer bleibt, selbst nach dem Zusatze von kohlensaurem Ammoniak. Der ausgeschiedene Schwefel wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, getrocknet und gewogen. Dann erst wird die Menge des Oxyds bestimmt. Gewöhnlich geschieht dies auf die Weise, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft und die trockene Masse glüht; nach Verjagung des ammoniakalischen Salzes besteht dann der Rückstand aus dem Oxyde, verbunden mit der angewandten Säure, oder aus dem Metalle des Oxyds, verbunden mit Chlor, wenn nämlich Chlorwasserstoffsäure angewandt worden war.

Hat man indessen eine gröfsere Menge von dem zu untersuchenden Schwefelmetalle, so thut man wohl daran, eine neue gewogene Menge desselben durch eine Säure zu zersetzen, blofs um die Menge des entstandenen Oxyds zu bestimmen. Man braucht dann in der anderen Analyse bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases die Kohlensäure nicht aus kohlensaurem Ammoniak zu entwickeln, sondern kann hierzu auch kohlensaures Kali oder Natron anwenden.

Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen lässt, wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältniss des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man die Zusammensetzung.

Die Methoden, die alkalischen und ähnliche Schwefelmetalle zu zersetzen, werden nur selten, und wohl nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewandt. Die gewöhnlichste und beste Methode, die Menge des Schwefels in einem alkalischen auflöslichen Schwefelmetall zu bestimmen, ist folgende: Man versetzt die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit einem Uebermaafs einer Auflösung von Kupferchlorid, oder besser einer Auflösung von Bleioxyd in Kalihydrat. Nachdem das Schwefelkupfer oder das Schwefelblei sich vollkommen abgesetzt hat, filtrirt man dasselbe, und bestimmt aus demselben auf die Weise, wie es oben angeführt wurde, die Menge des Schwefels. Wenn man aus der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit das Uebermaafs des Kupferchlorids oder der Bleioxydauflösung durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetall gefällt hat, kann man in der davon getrennten Flüssigkeit auch das alkalische Metall bestimmen, das darin als Chlorid oder als Oxyd enthalten ist.

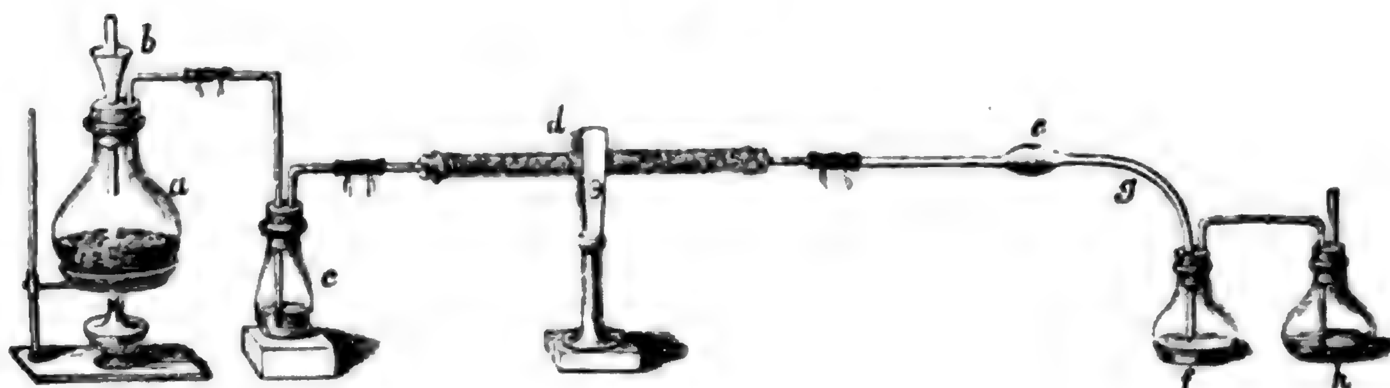
Trennung des Schwefels von mehreren anderen Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. — Die Verbindungen des Schwefels mit den meisten Metallen können auf die Weise analysirt werden, dass man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung in einem Apparate, wie er schon S. 217 abgebildet ist, erhitzt, während Chlorgas darüber geleitet wird. Es destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle, mit Chlor verbunden, zurückbleiben. Der Chlorschwefel wird eben so, wie es früher bei den flüchtigen Chlormetallen gezeigt worden ist, in eine Flasche geleitet, die bis zum vierten Theile ihres Volumens mit Wasser angefüllt ist.

Man muss bei diesen Analysen vorsichtig sein, und durchaus nicht zu schnell das Chlorgas hindurch strömen lassen. Der Chlorschwefel erzeugt nämlich bei seiner Zersetzung durch Wasser, Schwefel und schweflichte Säure, welche sich erst dann vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man muss daher nicht eher die zu untersuchende Verbindung erwärmen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flaschen, die als Vorla-

gen dienen, mit Chlorgas angefüllt ist, was man an der eigenthümlichen Farbe des Chlorgases sehr gut bemerken kann. Die Erwärmung geschieht durch die geringste Hitze, die man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann. Besonders gelinde Hitze muss man anwenden, wenn Blei in der zu untersuchenden Verbindung ist, weil durch starke Hitze Chlorblei mit den flüchtigen Chloriden verflüchtigt werden könnte. Der Schwefel, der sich bei der Zersetzung des Chlorschwefels abscheidet, sondert sich als Tropfen ab, die lange flüssig bleiben.

Aufser Chlorschwefel destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle bleiben in der Kugel zurück. Man treibt durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe die flüchtigen Chlormetalle und den Chlorschwefel immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtigen Chlorverbindungen von der Glaskugel *e* aus mehr bilden, ist die Operation beendet; man hört alsdann nach und nach mit der Erhitzung der Glaskugel auf, und nimmt nach dem vollständigen Erkalten den Apparat aus einander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der

Fig. 14.




Glaskugel entfernt worden sein, das die Glasröhre bis *g* möglichst frei davon ist; man schneidet dann mit einer scharfen Feile bei *g* die Glasröhre, oder sprengt dieselbe mit einer Sprengkohle ab, und bringt sie in ein grofses Becherglas, das mit einer Glasplatte vollkommen bedeckt werden kann. In das Becherglas hat man vorher etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure gegossen. In dem sorgfältig bedeckten Glase ziehen die flüchtigen Chlormetalle nach und nach Feuchtigkeit an, hören auf zu rauchen, zerfliefsen, und lassen sich dann leicht aus der Glasröhre abspülen. Da sie noch etwas Chlorschwefel enthalten können, so ist

es gut, die in das Becherglas zu gieſsende Chlorwasserstoffsäure mit concentrirtem Chlorwasser statt mit reinem Wasser zu verdünnen. — Die erhaltenen Flüssigkeiten vereinigt man mit denen in den Flaschen *f* und *h*. Sind noch kleine Mengen der flüchtigen Chlormetalle in dem nicht abgeschnittenen Theile *eg* der Glasröhre zurückgeblieben, so schneidet man diesen ebenfalls ab, und bringt den abgeschnittenen Theil ebenfalls in das Becherglas. Man kann darauf, um das Gewicht der nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, die Glaskugel mit den darin befindlichen Chlormetallen wägen, und nachher von der leeren und getrockneten Glaskugel wieder das Gewicht nehmen. Da man die Glaskugel mit den an beide Enden angelötheten Glasröhren schon vorher gewogen, ehe man die zu untersuchende Verbindung hinein gebracht hat, so braucht man nur die abgeschnittenen Theile der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen, und gemeinschaftlich mit der Glaskugel und den darin befindlichen, nicht flüchtigen Chlormetallen zu wägen, woraus sich das Gewicht dieser Chlormetalle ergiebt. Wenn sich Kupfer in der Verbindung befindet, ist das Wägen der nicht flüchtigen Chlormetalle von gar keinem Nutzen, weil in diesen das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid enthalten ist.

Die Analyse der nicht flüchtigen Chlormetalle geschieht nach Methoden, die im Vorhergehenden umständlich erörtert worden sind. Man behandelt sie nämlich zuerst mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser beim Zutritt der Luft. Ist Kupfer in der Verbindung, so löst sich das entstandene unlösliche Kupferchlorür nach einiger Zeit vollständig darin auf, indem es sich durch die Chlorwasserstoffsäure und den Sauerstoff der Luft in Kupferchlorid verwandelt. Ist Silber zugegen, so bleibt dies als Chlorsilber ungelöst zurück. Wenn neben dem Silber zugleich noch Blei vorhanden ist, so kann das entstandene Chlorblei vollständig vom Chlorsilber durch bloſse Behandlung mit Wasser getrennt werden. Das aufgelöste Chlorblei wird vom Chlorkupfer alsdann auf die Weise getrennt, wie es S. 191 angegeben ist. War in den nicht flüchtigen Chlormetallen noch Chloreisen und Chlorzink enthalten, so müssen diese erst nach Abscheidung des Chlorsilbers durch Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Blei und Kupfer getrennt werden.

In der Flüssigkeit der Flaschen *f* und *h* sind die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst, wenn diese hierin auflöslich sind; auſserdem befindet sich noch Schwefelsäure und Schwefel darin, de-

ren Menge zuerst bestimmt werden muss. Wenn man das Chlorgas, nach der vollständigen Zersetzung der zu analysirenden Substanz, noch sehr lange durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen lässt, kann man es bisweilen dahin bringen, dass der anfangs abgeschiedene Schwefel vollständig aufgelöst wird und sich in Schwefelsäure verwandelt; es wird hierzu zwar oft die Zeit von einigen Tagen erfordert, doch braucht man sich während dieser Zeit nicht um die Operation zu bekümmern, wenn man nur das Chlorgas auf die gewöhnliche Art sehr langsam sich entwickeln lässt. Die vollständige Oxydation des Schwefels ist übrigens von fast gar keinem Nutzen.

Nach beendigter Zersetzung werden die Flaschen *f* und *h* höchst gelinde so lange erwärmt, bis das freie Chlor verjagt ist. Ist freier Schwefel vorhanden, so wartet man mit dem Filtriren desselben noch einige Zeit, weil der Schwefel nicht nur lange flüssig bleibt, sondern auch, nach Erwärmung der Flüssigkeit, noch einige Zeit hindurch schmierig ist. Wenn er vollkommen erhärtet ist, wird er auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, getrocknet und gewogen. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlägt man durch eine Auflösung von Chlorbaryum, oder von einem anderen Baryterdesalze, die entstandene Schwefelsäure nieder, und berechnet aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge des darin befindlichen Schwefels In der davon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man nun die Menge der Oxyde, deren Metalle als Chlorverbindungen mit dem Chlorschwefel überdestillirt worden sind.

Wenn die zu untersuchende Verbindung Schwefelantimon enthält und durch Chlorgas zerlegt werden soll, so muss die Flüssigkeit in den Flaschen, die zur Vorlage dienen, aus einer schwachen Auflösung von Weinsteinsäure, zu welcher Chlorwasserstoffsäure gesetzt worden ist, bestehen. Nach der Zersetzung scheidet man ebenfalls zuerst den ausgeschiedenen Schwefel ab, und fällt dann die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz; hierauf schlägt man das Antimon durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas nieder. Ehe man indessen das Antimon fällt, ist es nothwendig, das überschüssig zugesetzte Baryterdesalz durch Schwefelsäure zu entfernen, wobei man einen bedeutenden Ueberschuss derselben vermeiden muss. Hierbei ist nur zu erinnern, dass man die schwefelsaure Baryterde, deren Menge man bestimmt, sogleich filtriren muss, wenn sie sich vollständig gesetzt hat; denn lässt man das Ganze mehrere Tage hindurch unfiltrirt

stehen, so scheidet sich oft, ungeachtet der Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure, krystallisirte weinsteinsaure Baryterde ab, von welcher die schwefelsaure Baryterde ziemlich schwer vollständig durch Aussüfsen zu befreien ist. Bei genauen Analysen ist es gut, die geglühte schwefelsaure Baryterde mit Chlorwasserstoffsäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 297 angegeben worden ist.

Ist neben dem Schwefelantimon zugleich Schwefelarsenik in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so muss ebenfalls in die Flasche, die als Vorlage dient, eine Auflösung von Weinsteinsäure gethan werden; dies ist indessen nicht nöthig, wenn Schwefelarsenik allein vorhanden ist. Wenn durch Schwefelwasserstoffgas im ersteren Falle das Antimon und das Arsenik als Schwefelmetalle gefällt worden sind, so wird das Schwefelarsenik vom Schwefelantimon auf die Weise getrennt, wie es S. 426 gezeigt wurde.

Enthalten die Schwefelmetalle, die durch Chlorgas zerlegt werden sollen, Schwefeleisen, so verflüchtigt sich zwar ein Theil des Eisenchlorids, doch ist es nicht möglich, die ganze Menge des Eisens als Eisenchlorid mit den anderen flüchtigen Chlormetallen und dem Chlorschwefel überzutreiben, da man keine zu hohe Temperatur bei der Zersetzung der Schwefelmetalle anwenden darf. Wiederum kann die Operation unmöglich so eingerichtet werden, dass alles Eisenchlorid vollständig bei den nicht flüchtigen Chlormetallen bleibt. Man lässt daher in solchen Fällen das Chlorgas so lange über die erhitzte Substanz strömen, bis aufser Eisenchlorid keine anderen flüchtigen Chlormetalle mehr abdestilliren. Das Eisenchlorid ist an der braungelben Farbe seines Gases und an den Krystallflittern, die es bildet, wenn es in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, leicht zu erkennen, und lässt sich dadurch von anderen leichter flüchtigen Chlormetallen gut unterscheiden. Wenn sich nun nur noch Eisenchlorid verflüchtigt, so hört man mit dem Erhitzen auf und lässt den Apparat erkalten. Ein Theil des Eisenchlorids befindet sich dann in der Glaskugel bei den nicht flüchtigen Chlormetallen; man trennt ihn von diesen nach Vorschriften, die früher schon gegeben worden sind. Der gröfsere Theil des Eisenchlorids, der mit den flüchtigen Chlorverbindungen überdestillirt ist, wird dann von letzteren getrennt. Wenn Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten gewesen ist, und man deshalb

Weinsteinsäure in der Flüssigkeit der Flasche hat auflösen müssen, so schlägt man erst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas nieder, übersättigt die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt dann das Eisen durch Schwefelammonium; denn auf keine andere Weise ist es in diesem Fall, wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure, möglich, die Menge des Eisens zu bestimmen. Das entstandene Schwefeleisen wird nach der Vorschrift, welche S. 102 gegeben worden ist, in Eisenoxyd verwandelt.

Enthält die durch Chlorgas zersetzte Schwefelverbindung Schwefelzink, so findet man, wenn bei der Zersetzung keine zu starke Hitze angewandt worden ist, die ganze Menge des entstandenen Chlorzinks bei den nicht flüchtigen Chlormetallen. Hat man indessen eine zu starke Hitze gegeben, so befindet sich eine sehr geringe Menge Chlorzink bei den flüchtigen Chlormetallen, von denen man es dann nach Methoden trennt, die schon früher angegeben sind. Ist Antimon in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so fällt man das Zink als Schwefelzink gemeinschaftlich mit dem Schwefeleisen. Diese beiden Schwefelmetalle oxydirt man, und trennt sie dann von einander.

Bisweilen ist in der Schwefelverbindung auch Schwefelquecksilber enthalten. Es giebt namentlich einige quecksilberhaltige Fahlerze. Wenn diese nach der beschriebenen Methode mit Chlorgas zerlegt werden, so ist die ganze Menge des Quecksilbers als Quecksilberchlorid mit den flüchtigen Chlormetallen überdestillirt worden, und befindet sich theils in der Röhre *g*, theils ist es in der Flüssigkeit der Flasche *f* aufgelöst. — Nachdem man in den Auflösungen der flüchtigen Chlormetalle den Schwefel und die Schwefelsäure bestimmt und die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure entfernt hat, übersättigt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak, und fügt darauf eine hinreichende Menge von Schwefelammonium hinzu, um alles Arsenik und Antimon vollständig aufzulösen. Man unterstützt die Einwirkung durch gelindes Erwärmen, filtrirt nach dem Erkalten das ungelöste Schwefelmetall, das aufser Schwefelquecksilber noch Schwefeleisen und Schwefelzink enthalten kann, und süfst es mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Aus der filtrirten Auflösung des Schwefelantimons und Schwefelarseniks fällt man diese Schwefelmetalle; das in Schwefelammonium ungelöste Schwefelmetall hingegen wird durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure vollständig oxydirt. Aus der Auflösung, nach-

dem sie von allem freien Chlor befreit worden ist, fällt man das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber, filtrirt es auf einem gewogenen Filtrum und bestimmt es dem Gewichte nach. Wenn in der oxydirten Auflösung Eisenoxyd enthalten gewesen ist, so kann das Schwefelquecksilber etwas freien Schwefel enthalten, den man durch Digestion mit Schwefelammonium daraus entfernen kann.

Die Anwendung des Chlorgases zur Zersetzung von Schwefelmetallen ist besonders dann sehr zu empfehlen, wenn die zu untersuchende Substanz aus sehr vielen Schwefelmetallen besteht. Sie ist die einzige Methode, die man bei der Analyse von Schwefelverbindungen anwenden kann, welche Schwefelantimon und zugleich solche Schwefelverbindungen enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Verbindungen mit Chlor bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, die häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Die Metalle dieser Schwefelverbindungen lassen sich zwar sehr gut von einander durch Schwefelammonium trennen, dann kann aber natürlich nicht die Menge des Schwefels bestimmt werden. Will man diese Metalle durch Königswasser oxydiren, so mengt sich unlösliches Chlorsilber und schwerlösliches Chlorblei mit ausgeschiedenem Schwefel; behandelt man sie mit Salpetersäure, so erhält man antimonichte Säure mit Schwefel gemengt. Man könnte nun wohl durch rauchende Salpetersäure allen Schwefel vollständig oxydiren; da indessen durch Salpetersäure die antimonichte Säure nicht gänzlich abgeschieden wird, und etwas von derselben immer aufgelöst bleibt, so ist die Methode, durch Chlorgas diese Schwefelmetalle zu zerlegen, durchaus vorzuziehen.

Alle Schwefelmetalle werden durch Chlorgas zersetzt, doch geschieht die Zersetzung nicht bei allen gleich leicht. Vorzüglich lassen sich die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, welche zu Verbindungen gehören, die Schwefelsalze genannt werden, sehr leicht und in kurzer Zeit ganz vollständig zersetzen. Um diese Substanzen zu zerlegen, ist daher besonders die Behandlung mit Chlorgas anzurathen, vorzüglich wenn das Schwefelantimon oder das Schwefelarsenik mit solchen Schwefelmetallen verbunden ist, deren Metalle aus sauren Auflösungen gefällt werden, wie dies bei den meisten der Fall ist.

Wenn jedoch Schwefelantimon oder Schwefelarsenik nur

mit den Schwefelverbindungen des Eisens oder anderer Metalle, die aus sauren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas nicht gefällt werden, verbunden ist, so ist das Oxydiren durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure der Behandlung mit Chlorgas vorzuziehen. Man löst dann die Schwefelmetalle in Königswasser auf, und setzt, wenn Schwefelantimon zugegen ist, Weinsteinsäure zu der Auflösung, die man noch durch Wasser gehörig verdünnt. Darauf filtrirt man den abgeschiedenen Schwefel ab, und fällt die entstandene Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man die überschüssig hinzugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure, und fällt durch Schwefelwasserstoffgas das Antimon und das Arsenik. Die vom Schwefelantimon und Schwefelarsenik abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, und schlägt dann das Eisen, oder die anderen durch Schwefelwasserstoffgas aus sauren Auflösungen nicht fällbaren Metalle, durch Schwefelammonium nieder; wegen Gegenwart der Weinsteinsäure kann man sich hierzu keines anderen Fällungsmittels bedienen. — Nur wenn Nickel vorhanden ist, muss, da sich dieses aus neutralen oder ammoniakalischen Auflösungen durch Schwefelammonium schwer fällen lässt, die Behandlung der Verbindung mit Chlorgas der mit Königswasser vorgezogen werden.

Die Länge der Zeit, in welcher die Schwefelmetalle durch Chlorgas zerlegt werden, ist verschieden. Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen, wie die Fahlerze, das Rothgülden, der Bournonit u. s. w., sind, wenn sie im gepulverten Zustande angewandt werden, nach einigen Stunden, von der Zeit an, wo der ganze Apparat sich mit Chlorgas gefüllt hatte, und wo man anfing die Verbindung zu erwärmen, vollständig zersetzt, wenn die Quantität einige Grammen beträgt. Denn diese Verbindungen werden schon in der Kälte vom Chlorgas vollständig zersetzt, wenn dasselbe lange darüber hingeströmt ist, so dass die nachherige Erwärmung vorzüglich nur dazu dient, die entstandenen flüchtigen Chlormetalle von den nicht flüchtigen zu trennen. In den nicht flüchtigen Chlormetallen ist dann nichts mehr von unzersetzter Substanz enthalten. Bei weitem langsamer, und nur mit Hülfe der Wärme werden einfache Schwefelmetalle zersetzt, namentlich solche, deren entsprechend zusammengesetzte Oxyde starke Basen bilden, und deren Chloride nicht flüchtig sind, wie die Verbindun-

gen des Bleies, des Silbers, des Kupfers, des Kobalts, des Mangans u. s. w. Sie zersetzen sich durch Chlorgas in der Kälte gar nicht, und bei anhaltender Hitze nur sehr langsam und unvollständig, so dass z. B. zur vollständigen Zersetzung einiger Grammen von Schwefelblei mehrere Tage erfordert werden, während welcher es beständig erhitzt werden muss. Selbst das durch die schwächsten Säuren so leicht zersetzbare Schwefelmangan widersteht hartnäckig der Einwirkung des Chlorgases und wird nur durch längeres Erhitzen, ja selbst dadurch nur unvollständig zersetzt. Nur die Verbindungen des Schwefels mit dem Eisen lassen sich von den basischen Schwefelmetallen leichter als alle anderen durch Chlorgas zersetzen. Diejenigen Schwefelmetalle aber, deren entsprechende Oxyde Säuren bilden, und deren Chloride flüchtig sind, wie die Schwefelverbindungen des Zinns, Titans, Arseniks u. s. w., lassen sich leicht, und schon in der Kälte vollständig zersetzen, und Schwefelantimon braucht dazu nur eine äufserst gelinde Hitze. Während bei der Zersetzung der basischen Schwefelmetalle Chlorschwefel allein abdestillirt, und vor der Verflüchtigung keine Verbindung mit dem nicht flüchtigen Chlormetall eingeht, bilden sich bei der Behandlung des Schwefelzinns, des Schwefeltitans und des Schwefelantimons flüchtige Verbindungen der höchsten Chloride dieser Metalle mit einem Chlorschwefel, der auf 1 Atom Schwefel zwei Doppelatome Chlor enthält ($S\,Gl^2$). — Die Verbindungen von basischen Schwefelmetallen, (z. B. Schwefelkobalt und Schwefelnickel) mit Arsenik- und Antimonmetallen, Verbindungen wie Glanzkobalt, Nickelglanz und Nickelspiefsglanzerz sind, gerade wie die basischen Schwefelmetalle selbst, langsam und schwer zu zersetzen.

Wenn in der Kälte über eine Schwefelverbindung lange Chlorgas geströmt hat, so muss man, wenn man die Kugel des Apparats zu erwärmen anfängt, alle Vorsicht anwenden, um zu verhüten, dass die Flüssigkeit der Flasche nicht in die erwärmte Kugel trete, wodurch dieselbe zerspringt. Es ist daher besser, die Mündung der Röhre *g* in der Flasche *f*, und eben so die der Röhre in der Flasche *h* eine oder einige Linien über die Flüssigkeit heraufzuziehen, und sie nicht unter der Oberfläche derselben münden zu lassen. Denn nach angefangener Erwärmung wird oft so viel Chlorgas von der noch nicht ganz zersetzten Verbindung absorbirt, dass dadurch ein Steigen der Flüssigkeit aus der Flasche bewirkt werden würde, wenn die Röhre unter der Oberfläche derselben endigte. Wenn man, um dieses Steigen

zu verhüten, plötzlich zu viel Schwefelsäure in die Entbindungsflasche *a* giefsen würde, so würde dadurch ein so rascher Strom von Chlorgas entwickelt werden, dass mit dem entweichenden Chlorgase Dämpfe der flüchtigen Chlormetalle so rasch durch das Wasser der Flaschen strömen könnten, dass sie entweichen, ohne davon absorbirt zu werden. Jeder, der in dieser Art der Analyse nicht geübt ist, wird gewiss im Anfange das Unglück haben, bei der Erwärmung der Kugel das Steigen des Wassers der Flasche in dieselbe nicht verhindern zu können, wenn die Mündung der Röhre unter der Oberfläche der Flüssigkeit steht.

Ist die Zersetzung durch Chlor nicht vollständig geschehen, so muss man die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser auflösen und die unzersetzte Substanz abfiltriren; es wird dann das Gewicht derselben bestimmt und von dem der angewandten Substanz abgezogen. Wenn unter den nicht flüchtigen Chlormetallen Chlorsilber enthalten war, so bleibt dies neben der unzersetzten Verbindung zurück; man könnte dies zwar durch Ammoniak auflösen, da jedoch geschmolzenes Chlorsilber sehr schwer in Ammoniak auflöslich ist, so wird dadurch die Analyse noch verwickelter. In diesen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Die Verbindungen des Schwefelantimons und des Schwefelarseniks mit basischen Schwefelmetallen werden schon in ganzen Stücken durch Chlorgas vollständig zersetzt. Es ist indessen nothwendig, fast alle in der Natur vorkommende Schwefelverbindungen, die durch Chlorgas zersetzt werden sollen, gepulvert anzuwenden, weil sie in Stücken fast alle bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitiren, wodurch sehr leicht Stücke aus der Glaskugel geschleudert, und in die Flasche, die als Vorlage dient, geworfen werden können. — Die anderen Schwefelmetalle, die schwerer zu zersetzen sind, müssen immer nur gepulvert angewandt werden.

Einige, aber nur sehr wenige Schwefelmetalle verwandeln sich in regulinische Metalle, wenn sie in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt werden. Die Zusammensetzung dieser Schwefelmetalle kann man daher finden, wenn man sie in einem solchen Apparate, wie er S. 150 oder selbst wie er S. 122 abgebildet ist, erhitzt; es entwickelt sich dann Schwefelwasserstoffgas, und die Metalle bleiben rein zurück. Man kann, wenn der Schwefel bestimmt werden soll, das Schwefelwasserstoffgas auf eine ähnliche Weise, wie es S. 462 gezeigt worden ist, durch

eine Auflösung von Bleioxyd in Kalihydrat oder durch eine Kupferchloridauflösung leiten. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise, bei einer Hitze, welche das Glas nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber, die in der Natur unter dem Namen dunkles Rothgültigerz vorkommt, kann daher auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann die Quantität beider Metalle bestimmen, und das, was an der angewandten Menge fehlt, für Schwefel rechnen, wenn man denselben nicht aus dem entweichenden Schwefelwasserstoffgas bestimmen will; dies letztere darf indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Schwefelarsenik zugleich in der Verbindung enthalten ist. Denn in diesem Falle entweicht mit dem Schwefel auch Arsenik, welches jedoch nicht ganz vollkommen abgetrieben werden kann.

Trennung der Schwefelmetalle von Selenmetallen. — Beide kommen gemeinschaftlich in der Natur vor, namentlich eine Verbindung von Selenquecksilber mit Schwefelquecksilber. Es ist in den meisten Fällen am besten, solche Verbindungen durch Chlorgas auf die oben beschriebene Weise zu zersetzen. Mit dem Chlorschwefel destillirt Chlorselen über, und zwar flüssiges Selenchlorür, wenn das Chlorgas langsam strömt und die Verbindung stärker erhitzt wird, Selenchlorid hingegen bei schwächerer Erhitzung und stärkerem Strömen des Gases. Wenn die flüchtigen Sublimate in Wasser geleitet worden, so fährt man mit dem Durchleiten des Chlorgases so lange fort, bis, vielleicht aufser einer sehr geringen Menge von Schwefel, alles aufgelöst und das Selen vollständig in Selensäure verwandelt worden ist. Man verdünnt die Auflösung mit vielem Wasser, und giefst sie von dem unaufgelösten Schwefel ab, den man mit Wasser, das mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, übergiefst, und ihn so lange damit unter öfterer gelinder Erwärmung stehen lässt, bis er vollkommen erhärtet ist. — In der Auflösung scheidet man die Selensäure von der Schwefelsäure auf eine Weise, die weiter unten, bei der Trennung beider Säuren, erörtert werden wird.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. — Besteht eine zu untersuchende Substanz aus einem Schwefelmetall und dem

Oxyde desselben Metalles, so ist die Untersuchung leicht, wenn das Schwefelmetall und das Oxyd durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas sich in regulinisches Metall verwandeln lassen. Dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, die Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Die Verbindungen des Schwefelantimons mit der antimonichten Säure werden durch Wasserstoffgas in einem solchen Apparate, wie er S. 124 abgebildet ist, zerlegt. Das entstehende Schwefelwasserstoffgas entweicht, während das Wasser, welches durch den Sauerstoff der antimonichten Säure gebildet wird, theils in der Glaskugel *e* sich condensirt, theils in der mit Chlorcalcium angefüllten Röhre *f* absorbirt wird. Man bestimmt die Menge des erhaltenen Metalles, so wie die des entstandenen Wassers, und findet daraus leicht die Menge des Oxyds; aus der Menge des Oxyds ergiebt sich die des Schwefelmetalles. Enthält die Verbindung nur eine geringe Menge des Oxyds, oder wendet man nur eine geringe Menge der Verbindung zur Untersuchung an, so kann man die Glaskugel *e* fortlassen, und die Glasröhre der Kugel *d* unmittelbar mit der Röhre *f* verbinden.

Diese Methode der Analyse ist einer anderen vorzuziehen, nach welcher man die antimonichte Säure durch eine schwache Säure, oder durch ein saures Salz, wie z. B. durch Weinstein, vom Schwefelantimon zu trennen sucht. Ist nämlich die zu untersuchende Verbindung in einem sehr fein zertheilten Zustande, so könnte durch anhaltendes Kochen mit Weinstein und Wasser etwas Schwefelantimon zerlegt werden.

Hat man nun Verbindungen von solchen Schwefelmetallen und Oxyden zu untersuchen, die sich in diesen Verbindungen durch Wasserstoffgas nicht reduciren lassen, so muss man sie auf dieselbe Weise behandeln, wie man Schwefelmetalle allein zu untersuchen pflegt. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, und bestimmt die Menge des Schwefels, so wie die der entstandenen Schwefelsäure; darauf bestimmt man die Menge des Metalloxyds, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung der Salpetersäure entstanden ist, und berechnet dann leicht die Menge des Schwefelmetalles, und auch die des Oxyds.

Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Verbindungen. — Wie die schwefelsauren Verbindungen analysirt werden, ergiebt sich zum Theil schon von selbst

aus dem, was im Vorhergehenden darüber gesagt worden ist. Die auflöslichen schwefelsauren Verbindungen löst man in Wasser auf, und fällt die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, wozu man in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorbaryum anwendet. Denn es ist schon oben (S. 452) angeführt worden, dass die Anwendung der salpetersauren Baryterde bedeutende Nachtheile hat, indem die gefällte schwefelsaure Baryterde bei Gegenwart von Salpetersäure sehr schwer auszusüfsen ist. Soll Schwefelsäure vermittelst der Auflösung eines Baryterdesalzes aus einer neutralen schwefelsauren Auflösung gefällt werden, so ist es gut, die Auflösung durch etwas Chlorwasserstoffsäure sauer zu machen. Enthält die schwefelsaure Auflösung freies Ammoniak, so ist es nöthig, dieselbe durch Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen, weil sich sonst nach Hinzufügung der Auflösung des Baryterdesalzes, aufser schwefelsaurer Baryterde, auch nach einiger Zeit kohlensaure Baryterde bilden würde. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man dann die darin befindliche Menge Schwefelsäure. Bevor man die abfiltrirte Flüssigkeit weiter untersucht, scheidet man gewöhnlich die überschüssig zugesetzte Baryterde durch Schwefelsäure ab, und bestimmt dann die Menge der Base, die mit der Schwefelsäure verbunden war.

Ist aber die zu untersuchende schwefelsaure Verbindung in Wasser unlöslich, wie dies z. B. bei mehreren basischen schwefelsauren Salzen der Fall ist, so löst man sie in Chlorwasserstoffsäure, und nur, wenn dies nicht angeht, in Salpetersäure auf, und verseszt dann die mit Wasser verdünnte Auflösung mit der Auflösung eines Baryterdesalzes.

Wenn die schwefelsaure Verbindung auch in Säuren unlöslich, oder wenigstens sehr schwer löslich ist, so muss man einen anderen Weg einschlagen. Solche schwerlöslichen oder unlöslichen schwefelsauren Salze sind die Verbindungen der Schwefelsäure mit der Baryterde, der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde. Die schwefelsaure Kalkerde wird vollständig zersetzt, wenn sie im gepulverten Zustande mit einem Ueberschuss einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron erhitzt wird, und selbst eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak kann bei längerer Berührung eine vollständige Zerlegung bewirken. Man erhält dann kohlensaure Kalkerde, die unlöslich ist und abfiltrirt wird; man süfst sie aus, trocknet sie und bestimmt das Gewicht derselben. Man kann sie auch nach dem

Wägen glühen, aber da sie durch Glühen etwas Kohlensäure verlieren könnte, so muss die geglühte Kalkerde, wie geglühte oxalsaure Kalkerde, mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak auf die Weise behandelt werden, wie es oben, S. 26 angegeben ist. Die von der kohlensauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit, die aufser schwefelsaurem Alkali noch überschüssig hinzugesetztes kohlensaures Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und dann mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt. Es wird hierdurch schwefelsaure Baryterde gefällt, aus deren Gewicht man die Menge der Schwefelsäure berechnet.

Die anderen, in Wasser und Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Verbindungen können nur vollständig durch kohlensaures Kali oder Natron zerlegt werden, wenn man sie damit schmelzt. Ein Theil der sehr fein zerriebenen unlöslichen schwefelsauren Verbindung wird in einem Platintiegel mit drei Theilen kohlensaurem Alkali gemengt, und das Gemenge einem solchen Feuer ausgesetzt, dass die Mengung schmilzt. Ist schwefelsaures Bleioxyd zugegen, so muss man sich hüten, eine zu starke und lange anhaltende Hitze zu geben, weil sich dann etwas Blei leicht regulinisch ausscheiden und den Platintiegel sehr verderben kann. Man giebt in diesem Falle nur eine solche Hitze, dass die Masse nicht zusammenfliefst, sondern nur zusammensintert.

Die geglühte Masse wird darauf mit Wasser aufgeweicht. Enthält die Verbindung kein Bleioxyd, sondern nur Strontianerde und Baryterde, so bleiben bei Behandlung der geglühten Masse mit Wasser kohlensaure Strontianerde und kohlensaure Baryterde ungelöst zurück. Diese können nach dem Aussüfsen schwach geglüht, und ihrem Gewichte nach bestimmt werden, da sie durch schwaches Glühen keine Kohlensäure verlieren. Sollten sie nicht ganz rein sein, so muss man sie in Chlorwasserstoffsäure auflösen; in der Auflösung bestimmt man dann die Menge jeder Erde nach früher angeführten Methoden. Die von den kohlensauren Erden abfiltrirte Flüssigkeit enthält, aufser schwefelsaurem Alkali, noch das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali; man übersättigt sie vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure, und fällt aus der sauren Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus dem Gewichte der entstandenen schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge der

in derselben befindlichen Schwefelsäure, die auch in der untersuchten Verbindung enthalten war.

Enthält die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so wird nach dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, bei der Behandlung mit Wasser, eine sehr geringe Spur von Bleioxyd aufgelöst. Man fällt dieses aus der Auflösung, wenn man die Menge der Schwefelsäure nicht bestimmen will, unmittelbar durch etwas Schwefelammonium als Schwefelblei. Will man aber auch die Menge der Schwefelsäure in der Auflösung bestimmen, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde; zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit setzt man dann etwas Schwefelwasserstoffwasser, wodurch die Spuren von Blei als Schwefelblei gefällt werden. — Was von der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückgeblieben ist, besteht aus Bleioxyd. Man glüht dies, wenn es rein ist, in einem kleinen Porcellantiegel und bestimmt die Menge desselben; oder man löst es, wenn es andere Bestandtheile, wie z. B. Eisenoxyd, enthält, in Salpetersäure auf, und trennt es von den fremden Bestandtheilen auf die Weise, wie es früher angegeben worden ist.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. — Da mehrere in Wasser auflösliche Schwefelmetalle, wie z. B. Schwefelkalium und Schwefelnatrium, im Alkohol auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze darin unauflöslich sind, so kann in sehr vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol geschehen, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Es ist dies der Fall bei den Verbindungen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, Verbindungen, welche durch Schmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel entstehen. Man digerirt die Verbindung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, mit Alkohol, und süfst das darin unlösliche schwefelsaure Salz mit Alkohol aus, worauf man es trocknet, glüht und sein Gewicht bestimmt. Enthielt die Verbindung aufserdem noch unzersetztes kohlensaures Alkali, so bleibt dies, als unlöslich im Alkohol bei dem schwefelsauren Alkali zurück. — In der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalles könnte man die Menge des Schwefels auf die Weise bestimmen, dass man zu derselben einen Ueberschuss von einer alkoholischen Auflösung eines Metallsalzes setzt, dessen Metall mit dem

Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man könnte dazu eine alkoholische Auflösung von Kupferchlorid anwenden. Das aufgelöste Schwefelmetall muss in einer Flasche, welche durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, enthalten sein, und auch die Fällung darin geschehen, um so viel wie möglich die Einwirkung der atmosphärischen Luft zu verhindern. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne dass es ausgesüſst worden ist, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure, die vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum gefällt werden muss, die Menge des Schwefelmetalles berechnet. Doch ist zu bemerken, dass die Fällung eines Schwefelmetalls aus einer alkoholischen Flüssigkeit immer mit Schwierigkeiten verknüpft ist. — Statt aus der Auflösung des Schwefelmetalls die Menge des Schwefels zu finden, könnte man aber auch die Menge des alkalischen Metalles bestimmen.

Die Trennung des Schwefelbaryums von der schwefelsauren Baryterde in der Verbindung beider kann durch bloſses heiſses, luftfreies Wasser beim Ausschluss der Luft geschehen. Da das Schwefelbaryum indessen sich nicht ohne Zersetzung in Wasser auflöst, sondern dabei in Schwefelwasserstoff — Schwefelbaryum und in Baryterdehydrat zerfällt, so muss das Aussüſsen so lange fortgesetzt werden, bis auch das letztere vollständig ausgewaschen worden ist. — Schwefelstrontium verhält sich gegen Wasser ähnlich, und kann auf dieselbe Weise von der schwefelsauren Strontianerde getrennt werden.

Kann die Verbindung des Schwefelmetalles mit dem schwefelsauren Salze nicht in fester Form, sondern nur in einer wässerigen Auflösung untersucht werden, so kann man in einem Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalles durch Auflösung von Kupferchlorid oder von essigsaurem Bleioxyd auf die Weise bestimmen, wie es so eben gezeigt worden ist; in einem andern Theile der Auflösung bestimmt man die Menge der Schwefelsäure, und berechnet daraus die Menge des schwefelsauren Salzes. Dies geschieht am besten so, dass man zu der Auflösung Chlorbaryum setzt, wodurch die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird. Da aber die Auflösung in manchen Fällen kohlensaures Alkali enthalten könnte, so würde dann mit der schwefelsauren Baryterde auch kohlensaure Beryterde gefällt worden sein. Daher ist es immer gut, die Flüssigkeit über der gefällten schwefelsauren

Baryterde abzugiefsen, und letztere dann mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Es ist von keinem Nachtheil, wenn die schwefelsaure Baryterde mit etwas gefälltem Schwefel verunreinigt ist, denn dieser wird beim Glühen der schwefelsauren Baryterde verflüchtigt.

Trennung der Schwefelsäure von der selenichten Säure. — Kommen beide Säuren in einer Auflösung vor, so können sie, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, durch eine Auflösung von Chlorbaryum getrennt werden, durch welche die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird, während die selenichtsaure Baryterde in der freien Chlorwasserstoffsäure aufgelöst bleibt. Nach Abscheidung der ersteren lässt sich die selenichte Säure vermittelst schweflichtsauren Alkali's als Selen fällen. — In den Salzen beider Säuren können dieselben auf ähnliche Weise bestimmt werden.

Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure. — Die Trennung beider Säuren, sowohl wenn dieselben im freien Zustande, als auch wenn sie in Salzen vorkommen, kann auf die Weise geschehen, dass man die concentrirte Auflösung derselben oder die trockenen Salze, nachdem sie in wenigem Wasser aufgelöst worden sind, nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure so lange vorsichtig kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr bemerkt, und alle Selensäure vollständig in selenichte Säure verwandelt worden ist, die von der Schwefelsäure auf die oben angeführte Art getrennt werden kann.

Da aber die Selensäure oft, wenn sie mit gewissen Basen, namentlich mit solchen verbunden ist, mit welchen sie in Säuren unlösliche Verbindungen bildet, sehr schwierig durch Chlorwasserstoffsäure zu selenichter Säure reducirt wird, so ist meistens folgende von Berzelius vorgeschlagene und immer anwendbare Methode vorzuziehen: Sind beide Säuren in einer Auflösung, so fällt man sie daraus durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Ist die Auflösung der Säuren concentrirt, so muss sie verdünnt werden; denn in einer verdünnten Auflösung wirkt die Chlorwasserstoffsäure nicht reducirend auf Selensäure. Sind Selensäure und Schwefelsäure in der Auflösung als neutrale auflösliche Salze, so wird dieselbe verdünnt, dann verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryum hinzugefügt. Es fällt eine Mengung von selensaurer und schwefelsaurer Baryterde, die nach dem Auswaschen schwach geglüht und gewogen wird. Darauf wird eine gewogene Quantität davon in einem

Apparate, wie er S. 150, oder auch wie er S. 80 abgebildet ist, in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Die selensaure Baryterde reducirt sich dadurch zu Selenbaryum mit einer solchen Heftigkeit, dass eine Feuererscheinung dabei bemerkt werden kann; die schwefelsaure Baryterde bleibt unverändert. Auch das Ansehen der Masse ändert sich dabei nicht. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, hört man mit der Erhitzung auf. Man behandelt darauf die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure; diese löst das Selenbaryum unter Entwicklung von Selenwasserstoffgas auf, weshalb, da dieses sehr giftig ist und heftig auf die Nase wirkt, die Auflösung unter einem Rauchfange geschehen muss. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst zurück. Gewöhnlich wird die Flüssigkeit durch die in der Chlorwasserstoffsäure enthaltene Luft, welche etwas Selenwasserstoffgas zersetzt, blassroth, von welcher Farbe die schwefelsaure Baryterde jedoch leicht durch Digestion mit Königswasser, oder einfacher durchs Glühen befreit werden kann. Sie wird ihrem Gewichte nach bestimmt. — Zur Controle kann man in der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure fällen, und aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die der selensauren Baryterde oder die der Selensäure berechnen.

Trennung der Schwefelsäure von der arsenichten Säure und der Arseniksäure. — Wenn die Säuren im freien Zustande oder in Salzen vorkommen, so wird zu der Auflösung derselben Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und dann eine Auflösung von einem Baryterdesalze zugesetzt. Sind die Salze im Wasser unlöslich, so werden sie durch Chlorwasserstoffsäure, oder in einigen Fällen durch Salpetersäure aufgelöst, und dann zu der verdünnten sauren Auflösung eine Auflösung des Baryterdesalzes hinzugefügt. Hierdurch wird nur die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt; die Baryterdesalze der Arseniksäure und der arsenichten Säure bleiben durch die freie Säure aufgelöst. Man bestimmt die Mengen dieser Säuren alsdann, nachdem man vorher, vermittelst verdünnter Schwefelsäure, die überschüssig zugesetzte Baryterde fortgeschafft hat.

Trennung der Schwefelsäure von der Vanadinsäure und dem Vanadinoxyd. — Die Schwefelsäure kann von der Vanadinsäure durch blofses Erhitzen getrennt werden. Soll aber die Schwefelsäure quantitativ in einer Auflösung be-

stimmt werden, welche Vanadinsäure oder Vanadinoxyd enthält, so geschieht dies zwar durch eine Auflösung von Chlorbaryum; jedoch enthält, nach Berzelius, die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryterde, wenn auch die Auflösung vor der Fällung durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, nach dem Auswaschen noch etwas Vanadinoxyd, weshalb sie auch im feuchten Zustande einen schwachen Stich ins Blaue hat, und nach dem Glühen einen Stich ins Gelbe bekommt. Die schwefelsaure Baryterde wird gewogen und darauf mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen, welches davon gelb wird. Man behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, und nach dem vollkommenen Auswaschen glüht man die schwefelsaure Baryterde und bestimmt ihr Gewicht. Die kleine Menge der Vanadinsäure, welche mit der schwefelsauren Baryterde zuerst niedergefallen ist, erfährt man nun durch den Verlust. — In der von der zuerst erhaltenen schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Baryterde durch Schwefelsäure, und erhält durch Abdampfen und Glühen der abgedunsteten Masse, (zur Entfernung der Schwefelsäure) die Vanadinsäure. Zu der Menge derselben rechnet man die kleine Menge hinzu, welche mit der schwefelsauren Baryterde sich gefällt hatte.

Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure. — Die Trennung der Schwefelsäure von der Chromsäure, so wie die der schwefelsauren Salze von den chromsauren Salzen, geschieht, ähnlich wie die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure, am besten auf folgende Weise: Man löst die Verbindung in wenigem Wasser auf und digerirt, nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure, die Auflösung vorsichtig so lange, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken ist; da jedoch in Auflösungen die Chromsäure schwer durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zu Chromoxyd reducirt wird, so ist es meistens vorzuziehen, unmittelbar die gepulverte Verbindung mit starker Chlorwasserstoffsäure zu digeriren, bis die Chromsäure vollständig zu Chromoxyd reducirt worden ist. Darauf wird die Auflösung mit Wasser verdünnt. Nun muss zuerst das entstandene Chromoxyd durch Ammoniak gefällt, und dann aus der davon abfiltrirten und durch Chlorwasserstoffsäure sauer gemachten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen werden. Man darf nicht umgekehrt erst durch die Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure fällen, und darauf durch Ammoniak das

Chromoxyd, denn nach Loewel's Versuchen wird zwar aus der Auflösung der blauen, aber nicht aus der der grünen Modification des schwefelsauren Chromoxyds die Schwefelsäure vollständig durch Chlorbaryum niedergeschlagen, sondern nur theilweise, weil sich ein auflösliches Doppelsalz des grünen schwefelsauren Chromoxyds mit Chlorbaryum bildet, das aber durch längeres Kochen zersetzt werden kann. — Ein Zusatz von Alkohol zur Chlorwasserstoffsäure, um die Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zu beschleunigen, darf nicht füglich angewandt werden, weil man dann nicht sicher sein kann, dass die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt wird.

In den im Wasser und in Säuren unlöslichen Verbindungen beider Säuren geschieht die Trennung ebenfalls vermittelst Kochen mit Chlorwasserstoffsäure; es ist indessen nöthig, dass dieselben im sehr fein gepulverten oder fein geschlämmten Zustande angewandt werden, weil sonst die ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Verbindung leicht etwas von der unzersetzten chromsauren behält und dadurch gefärbt wird. — Man könnte auch die unlösliche Verbindung mit kohlensaurem Alkali schmelzen, und beide Säuren auf ähnliche Weise bestimmen, wie bei den unlöslichen schwefelsauren und selensauren Salzen (S. 479 und 433).

Trennung der Schwefelsäure von der Molybdänsäure. — Da die molybdänsaure Baryterde in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöslich ist, so kann die Abscheidung der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde durch Chlorbaryum geschehen, nachdem die Auflösung durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure stark sauer gemacht worden ist. Aus der filtrirten Auflösung fällt man die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure, vermeidet aber einen grofsen Ueberschuss derselben. Die von der schwefelsauren Baryterde getrennte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt und abgedampft, und darauf aus der abgedampften Masse durch Wasserstoffgas das Molybdänoxyd abgeschieden (S. 355). Da aber hierbei durch die Verdampfung des schwefelsauren Ammoniaks ein starkes Spritzen vorkommen kann, so ist es wohl besser, diese Salze in einer Platinschale aus der abgedampften Masse zuerst durchs Erhitzen zu verjagen, ehe man die Reduction mit Wasserstoffgas vornimmt.

Trennung der Schwefelsäure von dem Zinnoxyd. — Diese Trennung könnte zwar so ausgeführt werden,

dass man zu der Auflösung eine bedeutende Menge von Chlorwasserstoffsäure setzt, oder die unlösliche Verbindung des Zinnoxyds und der Schwefelsäure in sehr viel Chlorwasserstoffsäure löst, und aus der Lösung durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde abscheidet. Da aber aus einer Lösung von schwefelsaurem Zinnoxyd in Chlorwasserstoffsäure durch Verdünnung mit Wasser sich leicht schwefelsaures Zinnoxyd ausscheiden, und nach der Zersetzung mit Chlorbaryum mit der schwefelsauren Baryterde mengen könnte, so ist es besser, das Zinnoxyd durch Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, und dann erst die Schwefelsäure aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum zu bestimmen.

Bestimmung der schweflichten Säure in schweflichtsauren Verbindungen. — Die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen werden am besten auf die Weise analysirt, dass man sie oxydirt und dadurch in schwefelsaure Salze verwandelt, welche dann nach den Methoden untersucht werden, die oben angegeben worden sind. Das Oxydiren dieser Verbindungen muss indessen mit Vorsicht geschehen. Hat man eine concentrirte Auflösung derselben, so ist es nöthig, diese mit starker Salpetersäure, Königswasser oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure zu versetzen, und eine längere Digestionshitze anzuwenden, damit die Verbindung vollständig oxydirt wird. Um jedes Entweichen von schweflichtsaurem Gase zu verhindern, ist es gut, die zu oxydirende Auflösung zu erwärmen, bevor man die starke Salpetersäure hinzusetzt; am besten nimmt man hierzu die rauchende Salpetersäure.

Ist indessen die Auflösung der schweflichtsauren Salze im verdünnten Zustande, oder ist die schweflichte Säure im freien Zustande in der Flüssigkeit vorhanden, so kann diese durch Salpetersäure nicht gut höher oxydirt werden. Es ist dann am besten, Chlorgas so lange durch die Auflösung strömen zu lassen, bis die vollständige Oxydation derselben zu Schwefelsäure erfolgt ist. Es ist nothwendig, die Flüssigkeit, nachdem sie in der Kälte mit Chlorgas gesättigt ist, zu erwärmen, und dann mit dem Durchleiten des Chlorgases durch die erwärmte Flüssigkeit fortzufahren. Man fällt diese darauf durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, und berechnet aus der Menge der Schwefelsäure die der schweflichten Säure.

Wenn man die Verbindungen der schweflichten Säure mit Basen im trockenen Zustande zu untersuchen hat, so oxydirt man

sie in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann, vermittelst rauchender Salpetersäure auf die Weise, wie es oben bei der Oxydation der Schwefelverbindungen gezeigt worden ist (S. 452). Hat man ein schweflichtsaures Salz oxydirt, so kann man die oxydirte Masse, wenn die Base nicht flüchtig ist und das Salz neutral war, in einer Platinschale glühen, wodurch dann ein neutrales schwefelsaures Salz entsteht.

Die schweflichtsauren Salze können auch in fester Form durch Glühen mit salpetersaurem Kali oxydirt werden. Man mengt zu diesem Zwecke eine gewogene gepulverte Menge des zu untersuchenden Salzes mit der 4- bis 5fachen Menge von gepulvertem salpetersauren Kali, und legt auf das Gemenge noch etwas salpetersaures Kali. Dann erwärmt man das Ganze in einem Porcellantiegel nach und nach bis zum Schmelzen der Masse, wodurch die schweflichte Säure, unter Entwicklung von salpetrichter Säure, zu Schwefelsäure oxydirt wird. Da aber der Porcellantiegel dadurch angegriffen und die oxydirte Masse verunreinigt wird, so ist es besser, das salpetersaure Kali mit einer gleichen Menge von kohlensaurem Kali oder Natron zu mengen, und das Gemenge in einem Platintiegel über der Spirituslampe zu erhitzen. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn sie nicht Basen enthält, die mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden; die Auflösung wird darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und aus der Menge der erhaltenen Schwefelsäure die der schweflichten Säure berechnet.

Statt des salpetersauren Kali's kann man sich auch des chlorsauren Kali's bedienen. Es ist gut, dasselbe mit kohlensaurem Kali oder Natron, und dann mit dem zu untersuchenden schweflichtsauren Salze zu mengen. Das Gemenge wird in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt; die geglühte Masse wird darauf eben so wie die mit salpetersaurem Kali geschmolzene behandelt. Das chlorsaure Kali wirkt energischer als das salpetersaure Alkali; man muss daher mehr kohlensaures Alkali hinzusetzen, um die heftige Einwirkung zu mildern. Es ist auch anzurathen, nicht die ganze Quantität des Gemenges mit einem Male, sondern nach und nach der Schmelzung zu unterwerfen.

Fordos und Gélis haben vorgeschlagen, die Menge von schweflichter Säure in einer Auflösung, sie sei als freie schweflichte Säure oder mit einer Base darin verbunden, durch Jod zu bestimmen. Diese Methode wird von ihnen besonders angewandt,

wenn aufser der schweflichten Säure noch andere Säuren des Schwefels vorhanden sind, und sie von diesen zu trennen ist. Man setzt zu dem Ende zu der Flüssigkeit einige Grammen von kohlensaurer Magnesia, auch wenn die Säure als schweflichtsaures Salz vorhanden ist. Wenn durch das Jod das schweflichtsaure Salz zu einem schwefelsauren oxydirt wird, so bildet sich zugleich Jodwasserstoffsäure. Wenn nun diese Säure nicht im Augenblicke ihres Entstehens eine Base zu ihrer Sättigung vorfindet, so wirkt sie auf den noch unzersetzten Theil des schweflichtsauren Salzes ein, und kann einen Verlust von schweflichter Säure bewirken. Durch die Gegenwart der kohlensauren Magnesia wird dies verhindert; diese absorbirt kein Jod, und wird von den Säuren leichter zersetzt als die schweflichtsauren Salze.

Man sättigt darauf die so behandelte Flüssigkeit vollständig mit Jod, und bemerkt genau die Menge des angewandten Jods. Ein Doppelatom desselben entspricht einem Atom schweflichter Säure, die dadurch in Schwefelsäure verwandelt worden ist. — Um die Flüssigkeit genau mit Jod zu sättigen, kann man sich einer graduirten alkoholischen Auflösung desselben bedienen, oder auch zu der Flüssigkeit nach und nach kleine Stücke Jod hinzufügen, welche man aus einem Gläschen nimmt, dessen Gewicht man vorher genau bestimmt hat. Die Auflösung geht rasch von Statten, und es ist leicht, den Punkt der Sättigung zu treffen. Man muss sogleich mit dem Zusetzen von Jod aufhören, wenn die Flüssigkeit etwas gelb zu werden anfängt. Die Farbenveränderung ist sehr plötzlich, und es ist durchaus unnöthig, zu der Flüssigkeit Stärkemehl oder irgend einen anderen fremden Körper hinzuzufügen.

Um die schweflichte Säure in einer Auflösung zu bestimmen, kann man sich auch des Chlors bedienen. Man bestimmt die Menge des Chlors, die nothwendig war, um die schweflichte Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, als Chlorsilber, indem man die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd fällt. Diese Methode, die ursprünglich von Dulong herrührt, und deren sich später Langlois bei der Untersuchung der Trithionsäure bedient hat, ist nicht einfacher, als wenn man die entstandene Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde bestimmt, aber sie kann bei manchen Gelegenheiten, namentlich bei solchen mit Vortheil benutzt werden, wo schwefelsaure Salze vorhanden sind.

Die Operation wird auf folgende Weise ausgeführt. Durch

die Auflösung des zu untersuchenden Salzes, dessen Gewicht man kennt, leitet man Chlorgas, das aber zuvor durch Wasser strömen muss, um von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure vollständig befreit zu werden. Man fährt so lange mit dem Durchleiten des Chlorgases fort, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist, was man an der gelblich grünen Farbe derselben erkennt. Das in der Flüssigkeit aufgelöste überschüssige Chlor nimmt man fort, indem man sie mit metallischem Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur so lange schüttelt, bis der Geruch nach Chlor daraus verschwunden ist. Man filtrirt darauf das überschüssige Quecksilber und das entstandene Quecksilberchlorür ab, und fällt in der Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure. Ein Atom Chlorsilber entspricht einem Atom in Schwefelsäure umgewandelter schweflichter Säure. — Es ist nothwendig, dass die Auflösung des schweflichtsauren Salzes sehr verdünnt sei, wenn sie mit Chlorgas behandelt werden soll.

Trennnung der Schwefelsäure von der schweflichten Säure. — Da die schweflichte Säure nicht durch ein Barytsalz gefällt wird, wenn eine freie Säure, namentlich Chlorwasserstoffsäure, vorhanden ist, so ist die Trennung leicht. In einem Theile der zu untersuchenden Substanz oder der Auflösung oxydirt man die schweflichte Säure zu Schwefelsäure, und bestimmt durch Chlorbaryum die gemeinschaftliche Menge der vorhandenen und der gebildeten Schwefelsäure. Einen zweiten Theil übersättigt man erst durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt dann Chlorbaryum hinzu; aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde ergiebt sich die der vorhandenen Schwefelsäure. Es ist hierbei aber sorgfältig der Zutritt der atmosphärischen Luft zu vermeiden, durch welche etwas von der freien schweflichten Säure zu Schwefelsäure oxydirt werden kann. Die Menge der schweflichten Säure ergiebt sich aus dem Ueberschuss der Schwefelsäure, die durch die Untersuchung des ersten Theils erhalten worden ist.

Wenn man in einer und derselben Quantität einer Auflösung die Menge der Schwefelsäure und der schweflichten Säure bestimmen will, so kann man sich dazu gleichfalls der eben erörterten Methode bedienen. Man leitet durch die Auflösung Chlorgas, reinigt sie vom überschüssigen Chlor durch Quecksilber, fällt darauf die Schwefelsäure durch salpetersaure Baryterde, und darauf die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd.

**Bestimmung der Unterschwefelsäure und deren Salze.** — Befindet sich diese Säure oder deren Salze in concentrirten Auflösungen, so werden dieselben, wie die der schweflichtsauren Salze, durch starke Salpetersäure, Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt. Man muss hierbei Wärme anwenden, weil die Oxydation in der Kälte gar nicht geschieht. Man kann auch die Auflösungen durch Chlorgas oxydiren, während man sie erhitzt. Die durch Oxydation der Unterschwefelsäure erhaltene Schwefelsäure wird durch die Auflösung eines Baryterdesalzes gefällt, und aus der Menge derselben die der Unterschwefelsäure berechnet.

Wenn man trockene neutrale unterschwefelsaure Salze auf die Weise untersucht, dass man sie vermittelst rauchender Salpetersäure oxydirt, so darf das Oxydirte nicht bis zur Trockniss abgedampft und die trockene Masse geglüht werden; denn durch diese Oxydation entstehen zweifach-schwefelsaure Salze, oder neutrale schwefelsaure Salze und überschüssige Schwefelsäure. Man muss deshalb die durch Salpetersäure oxydirte Masse mit Wasser verdünnen, und die Menge der erhaltenen Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmen.

Die Oxydation der Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure in ihren Verbindungen kann, wie die Oxydation der schweflichtsauren Salze, durch Schmelzen in einem Platintiegel mit salpetersaurem Kali oder chlorsaurem Kali geschehen, die mit kohlensaurem Kali oder Natron gemengt sind. Die geglühte Masse wird eben so behandelt, wie die Masse der durch die genannten Stoffe oxydirten schweflichtsauren Verbindungen. Es ist indessen nöthig, bei der Oxydation der unterschwefelsauren Salze mehr Vorsicht anzuwenden, als bei der der schweflichtsauren, weil die Einwirkung etwas lebhafter ist.

Man kann auch die trockenen unterschwefelsauren Salze auf die Weise untersuchen, dass man eine gewogene Quantität davon glüht. Es bleibt dann ein neutrales schwefelsaures Salz zurück, dessen Quantität man bestimmt; schweflichtsaures Gas und das Krystallisationswasser entweichen während des Glühens. Die in dem schwefelsauren Salze befindliche Schwefelsäure enthält halb so viel Schwefel, als die Unterschwefelsäure in der Verbindung. Hieraus berechnet man den Gehalt derselben, woraus sich dann auch die Menge des Krystallisationswassers ergiebt.

**Trennung der Schwefelsäure von der Unter-**

schwefelsäure. — Sind beide im freien Zustande in einer Flüssigkeit, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten auf folgende Weise: Man setzt zur Flüssigkeit eine Auflösung von Baryterdehydrat im Ueberschuss, und berechnet aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure. Wenn man dieselbe auch während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt hat, so kann sie doch etwas kohlensaure Baryterde enthalten. Es ist daher anzurathen, sie nach dem Auswaschen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu digeriren und wieder zu waschen, ehe man ihr Gewicht bestimmt. Das letztere Waschwasser wird fortgeworfen. — Durch die von der ungereinigten schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit leitet man einen Strom von Kohlensäuregas, und dampft das Ganze vorsichtig im Wasserbade bis zur Trockniss ab. Es hat sich dadurch alle freie Baryterde in kohlensaure Baryterde verwandelt, die ungelöst bleibt, wenn die trockene Masse mit Wasser behandelt wird, während sich die unterschwefelsaure Baryterde auflöst. Da die Unterschwefelsäure nur eine neutrale Verbindung mit der Baryterde bildet, so braucht man nur zu der von der kohlensauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure zuzusetzen, um die Baryterde als Schwefelsäure zu fällen, aus welcher man die Menge der Unterschwefelsäure berechnen kann.

Auf dieselbe Weise geschieht auch die Untersuchung, wenn in einer Flüssigkeit Schwefelsäure und die Verbindung des Aethyloxyds mit Schwefelsäure, die man Schwefelweinsäure oder Aetherschwefelsäure nennt, und die in ihren Eigenschaften der Unterschwefelsäure sehr ähnelt, enthalten ist.

Sind indessen Schwefelsäure und Unterschwefelsäure an Basen gebunden, und soll die Menge jeder Säure bestimmt werden, so ist es am besten, zwei verschiedene Mengen der Verbindung zu untersuchen. In der einen bestimmt man die Menge der Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise, indem man zu der Auflösung derselben die Auflösung eines Baryterdesalzes setzt, und aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Die andere Menge der Verbindung behandelt man mit Salpetersäure, mit Königswasser, mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, oder man schmelzt sie mit Gemengen von salpetersaurem oder chlorsaurem Kali und kohlensaurem Alkali, um in derselben die Unterschwefelsäure zu Schwefelsäure zn oxydiren, welche man

als schwefelsaure Baryterde bestimmt. Es ergiebt sich aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten worden sind, die Menge der Schwefelsäure, die durch Oxydation der Unterschwefelsäure entstanden ist, woraus sich die Menge der Unterschwefelsäure berechnen lässt.

**Bestimmung der unterschweflichten Säure und der Salze derselben.** — Wenn unterschweflichtsaure Salze im festen Zustande zu untersuchen sind, so müssen sie, wie die trockenen unterschwefelsauren Salze, durch rauchende Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali mit Chlorwasserstoffsäure unter gehöriger Vorsicht oxydirt werden. Die oxydirte Masse wird mit Wasser verdünnt. Hat sich dabei etwas Schwefel ausgeschieden, so wird er auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt und für sich bestimmt. Aus der Flüssigkeit wird durch eine Auflösung eines Baryterdesalzes die Schwefelsäure gefällt, und aus ihr die Menge der unterschweflichten Säure berechnet.

Soll die Oxydation eines unterschweflichtsauren Salzes vermittelst Schmelzen mit salpetersaurem oder mit chlorsaurem Kali, gemengt mit kohlensaurem Alkali, geschehen, so muss man dabei vorsichtiger verfahren, als bei der Behandlung der schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen durch jene Stoffe, denn die Einwirkung ist weit heftiger. Das salpetersaure oder das chlorsaure Kali muss, mit einem Zusatze von kohlensaurem Kali oder Natron, recht innig mit der unterschweflichtsauren Verbindung in einem Platintiegel gemengt und die Mengung noch mit dem oxydirenden Salze bedeckt werden. Nach dem Schmelzen behandelt man die Masse mit Wasser, Chlorwasserstoffsäure und einer Auflösung von Chlorbaryum, wie die mit den genannten oxydirenden Salzen behandelten schweflichtsauren und unterschwefelsauren Verbindungen.

Da die unterschweflichtsauren Salze sehr leicht durch erhöhte Temperatur zersetzt werden, so kann beim Schmelzen derselben, selbst bei Gegenwart von vielem salpetersauren oder chlorsauren Kali, etwas schweflichte Säure entweichen, wenn nicht grofse Vorsicht angewandt wird. Man würde daher besser die Oxydation in einer Glasröhre auf die S. 457 beschriebene Art bewerkstelligen können, wenn man es verhindern könnte, dass das Glas hierbei angegriffen wird.

Ist ein unterschweflichtsaures Salz in einer Auflösung enthalten, so kann in derselben nicht gut die unterschweflichte

Säure weder durch Salpetersäure oder durch Königswasser, noch selbst durch Chlorgas mit Sicherheit und ohne Verlust in Schwefelsäure verwandelt werden. Die unterschweflichte Säure wird in den Auflösungen ihrer Salze durch freie Säuren in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt; es dauert ziemlich lange, ehe diese Zersetzung vollendet ist, aber es ist dabei zu befürchten, dass selbst bei der Behandlung mit Chlorgas etwas schweflichte Säure entweicht, vorzüglich wenn der Strom des Chlorgases zu langsam geht. Es ist deshalb vorzuziehen, die unterschweflichte Säure in ihren neutralen Auflösungen auf eine andere Weise zu bestimmen.

Es geschieht dies am besten folgendermafsen: Man vermischt die Auflösung des unterschweflichtsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, doch so, dass letztere in einem Ueberschusse vorhanden ist. Man erwärmt darauf das Ganze. Die unterschweflichte Säure wird dadurch zersetzt; die Hälfte des Schwefels derselben verwandelt sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure, die als schwefelsaures Silberoxyd in der Auflösung bleibt; die andere Hälfte des Schwefels verbindet sich mit dem reducirten Silber und scheidet sich als schwarzes Schwefelsilber aus. Man filtrirt dasselbe, und süfst es gut aus, was am besten mit heifsem Wasser geschieht, da das schwefelsaure Silberoxyd schwerlöslich ist. In der abfiltrirten Auflösung bestimmt man durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde, welche frei von Chlorbaryum sein muss, die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und kann aus der Menge derselben schon die der unterschweflichten Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschweflichten Säure enthält. Auf eine ähnliche Weise liefse sich auch aus der Menge des erhaltenen Schwefelsilbers die Menge der unterschweflichten Säure berechnen, da es auch die Hälfte des Schwefels derselben enthält.

Es ist bei dieser Methode der Untersuchung nothwendig, dass die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds verdünnt angewandt werde, damit die frei werdende Salpetersäure nicht oxydirend auf das entstandene Schwefelsilber wirken kann, zumal da das Ganze, der schnelleren Zersetzung wegen, erwärmt werden muss. Es würde sonst der Schwefelsäuregehalt in der Auflösung vermehrt werden. Wenn in der Auflösung ein Chlor-

metall enthalten ist, so wird das entstehende Schwefelsilber mit Chlorsilber gemengt werden; es ist dann also eine gröfsere Menge von Silberoxydauflösung nöthig, da dieselbe im Ueberschuss vorhanden sein muss.

Trennung der unterschweflichtsauren Salze von Schwefelmetallen. — Diese Verbindungen entstehen, wenn Schwefel mit einem Alkalihydrat bei gelinder Wärme geschmolzen, oder mit der Auflösung desselben gekocht wird. Die Analyse dieser Verbindungen, wenn dieselben im aufgelösten Zustande untersucht werden sollen, geschieht auf die Weise, dass man zuerst die Auflösung in einer Flasche, die mit einem Glasstöpsel gut verschlossen, und dadurch gegen den Luftzutritt geschützt werden kann, mit einem neutralen Salze von Zinkoxyd vermischt. Es wird dadurch aus dem aufgelösten Schwefelmetall weifses Schwefelzink gefällt, welches, nachdem es sich vollständig gesenkt hat, sogleich abfiltrirt und mit wenigem Wasser ausgesüfst werden muss. Man darf zum Aussüfsen dieses Schwefelzinks nicht Wasser anwenden, zu welchem etwas Schwefelammonium gesetzt worden ist; deshalb ist es nöthig, das Filtriren sehr zu beschleunigen und den Zutritt der Luft dabei so viel wie möglich vom Niederschlage abzuhalten. Nach dem Aussüfsen oxydirt man denselben durch rauchende Salpetersäure, durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali mit Chlorwasserstoffsäure, bestimmt die Menge der entstandenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die des Schwefels im aufgelösten Schwefelmetall. Zu der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt, das Ganze erwärmt, und die Menge der unterschweflichten Säure auf die Weise bestimmt, wie es oben angegeben wurde. In der vom Schwefelsilber getrennten Flüssigkeit, oder besser noch, in einer neuen Auflösung einer gewogenen Menge der Verbindung bestimmt man die Menge des Alkali's, wovon ein Theil als Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war.

Statt des Zinkoxydsalzes darf nicht ein Kupferoxyd- oder Bleioxydsalz angewandt werden, obgleich das durch Bleioxydsalz gebildete Schwefelmetall besser mit reinem Wasser ausgesüfst werden kann, als Schwefelzink; denn von jenen Oxyden zersetzt das Kupferoxyd die unterschweflichte Säure, und das Bleioxyd bildet mit derselben ein sehr schwer lösliches Salz. Als Zinkoxydsalz darf das schwefelsaure Zinkoxyd und auch das

Chlorzink nicht angewandt werden, weil dann die Bestimmung der unterschweflichten Säure mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist. Man muss daher neutrales salpetersaures oder essigsaures Zinkoxyd wählen.

Die Analyse der Verbindungen der unterschweflichtsauren Salze mit Schwefelmetallen, wenn dieselben in Auflösungen untersucht werden sollen, kann auch auf die Weise geschehen, dass man zu derselben einen Ueberschuss einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt, und sie damit erwärmt, bis die vollständige Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstandene Schwefelsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde, und berechnet aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der in der Verbindung enthaltenen unterschweflichten Säure, indem der Schwefelgehalt letzterer noch einmal so grofs ist, als der in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde. Das erhaltene Schwefelsilber wird darauf vermittelst rauchender Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein muss, oxydirt, und die oxydirte Masse nach gehöriger Verdünnung mit Wasser vermittelst einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man eine gleich grofse Menge ab, wie man früher erhalten, und aus welcher man die Menge der unterschweflichten Säure berechnet hat; der Schwefel der übrig bleibenden schwefelsauren Baryterde ist der des in der Verbindung enthaltenen Schwefelmetalls.

Leichter und einfacher sind diese Verbindungen zu untersuchen, wenn man sie im festen Zustande oder wenigstens in einer sehr concentrirten wässerigen Auflösung erhalten kann. Da die unterschweflichtsauren Alkalien in Alkohol unlöslich sind, so trennt man sie durch diesen auf ähnliche Weise, wie schwefelsaure Salze von alkalischen Schwefelmetallen (S. 481). Das unterschweflichtsaure Salz bleibt in starkem Alkohol entweder als feine Krystallnadeln, oder als eine ölähnliche schwere concentrirte wässerige Auflösung ungelöst zurück. Man trennt es von der alkoholischen Auflösung des Schwefelmetalls und süfst es mit starkem Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalls auf die Weise wie es S. 482 gezeigt worden ist. Das unterschweflichtsaure Salz wird nach der S. 493 erörterten Methode bestimmt. — Enthält die Verbindung noch

eingemengtes kohlensaures Alkali, so bleibt dies mit dem unterschweflichtsauren Salze im Alkohol ungelöst zurück, während, wenn überschüssiges Kali- und Natronhydrat zugegen ist, dies vom Akohol aufgelöst wird.

Trennung der schwefelsauren von den unterschweflichten Salzen. — Die Trennung derselben ist weit schwieriger, als die der schwefelsauren Salze von den schweflichtsauren und unterschwefelsauren. Setzt man zu der neutralen Auflösung der Salze beider Säuren eine Auflösung von Chlorbaryum, so fällt mit der schwefelsauren Baryterde auch sehr schwerlösliche unterschweflichtsaure Baryterde nieder, welche zwar von der schwefelsauren Baryterde durch heifses Wasser getrennt werden kann, aber sehr viel davon erfordert. Eine freie Säure darf nicht hinzugefügt werden, weil durch dieselbe die unterschweflichte Säure zersetzt wird.

Eine leichtere Art in Verbindungen von schwefelsauren und unterschweflichtsauren Salzen die Säuren zu bestimmen, ist folgende: Man setzt zu der Auflösung eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und erwärmt sie damit so lange, bis die Zersetzung der unterschweflichten Säure erfolgt ist. Das abgeschiedene Schwefelsilber wird entweder auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, nach dem Trocknen seiner Menge nach bestimmt, und aus dem Schwefelgehalt die Menge der unterschweflichten Säure berechnet, die noch einmal so viel Schwefel enthält, als im Schwefelsilber gefunden worden ist; — oder man oxydirt es durch rauchende Salpetersäure, die frei von Chlorwasserstoffsäure sein muss, bestimmt die Menge der durch Oxydation erhaltenen Schwefelsäure, und berechnet daraus die der unterschweflichten Säure. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit wird durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde gefällt. Von der Menge der Schwefelsäure in der erhaltenen schwefelsauren Baryterde zieht man die ab, welche durch Zersetzung der unterschweflichten Säure entstanden ist, und deren Schwefelgehalt eben so grofs ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber; der Rest zeigt die Menge der Schwefelsäure an, die in der Verbindung im schwefelsauren Salze enthalten war.

Bestimmung der Pentathionsäure, der Tetrathionsäure und der Trithionsäure, so wie auch der unterschweflichten Säure. — Um die Zusammensetzung dieser Säuren in ihren Salzen zu finden, muss man in einem Theile der zu untersuchenden festen Verbindung die Menge der

feuerbeständigen Base, so wie auch die Menge der Schwefelsäure bestimmen, welche durch die Säure im Salze vermittelst Oxydation entsteht. Hat man gröfsere Quantitäten der Verbindungen, so kann man in einem Theile derselben die Menge der Base, namentlich wenn dieselbe ein Alkali ist, auf die Weise bestimmen, dass man das Salz oxydirt, und die oxydirte Masse durch kohlensaures Ammoniak in neutrales schwefelsaures Alkali verwandelt. In einem anderen Theile des Salzes bestimmt man durch Oxydation mit Salpetersäure, Königswasser oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure die Menge der entstandenen Schwefelsäure, und erfährt dadurch die des Schwefels in der im Salze enthaltenen Säure. — Man kann auch, wenn man keine reichliche Quantität des Salzes zur Verfügung hat, beide Bestimmungen, die der Base und die des Schwefels, aus der durch Oxydation entstandenen Schwefelsäure mit einer und derselben Quantität des Salzes vornehmen.

In einem anderen Theile des Salzes muss man die Menge des Sauerstoffs bestimmen, die mit dem Schwefel in der Säure verbunden ist. Dies geschieht nach verschiedenen Methoden. Man kann, nach dem Vorschlag von Langlois, die Säure des Schwefels durch Chlorgas in Schwefelsäure verwandeln, und die Menge des Chlors bestimmen, die dazu erforderlich war. Diese ist ein Aequivalent des Sauerstoffs, den die Säure aufgenommen hat, um in Schwefelsäure verwandelt zu werden. Auf welche Weise die Oxydation durch Chlor geschehen muss, ist bei der Bestimmung der schweflichten Säure S. 489 gezeigt worden.

Diese Bestimmung des Sauerstoffs in der Auflösung vermittelst des Chlorgases hat indessen bei einigen der Säuren des Schwefels Schwierigkeiten. Wird die Auflösung eines pentathionsauren Salzes mit Chlorgas behandelt, so entwickelt sich nicht nur beim Einleiten desselben eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Schwefelwasserstoffgas, sondern es scheidet sich aufserdem auch Schwefel aus, den man erst filtriren muss, ehe man das überschüssige Chlorgas durch Schütteln mit metallischem Quecksilber als Quecksilberchlorür absondert. Dann ist aber der Schwefel gewöhnlich noch von weicher Beschaffenheit und enthält Chlorschwefel, so dass er nicht gut zu filtriren ist.

Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts in diesen Säuren hat Kessler (Pogg. Ann., Bd. 74, S. 249) eine andere Methode vorgeschlagen, die im Wesentlichen mit der übereinstimmt, die oben S. 494 bei der Bestimmung der unterschweflichten Salze erör-

tert ist. Sie ist anwendbar bei der Pentathion-, Tetrathion- und Trithionsäure und deren Salzen, mit Ausnahme der Salze von Baryterde, Strontianerde und Bleioxyd, und ist auch, mit einigen Abänderungen, bei den unterschweflichtsauren Salzen anzuwenden.

Diese Methode gründet sich auf der Eigenschaft dieser Säuren, von manchen Metallsalzen, namentlich von denen des Silbers, Quecksilbers und des Kupfers so zerlegt zu werden, dass weder schweflichte Säure noch Unterschwefelsäure, sondern nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und freier Schwefel entstehen. Bestimmt man nun die in der Lösung enthaltene Menge der Schwefelsäure, und die im Niederschlage enthaltenen Mengen von Metall und von Schwefel, so hat man alle Bedingungen zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs in der zu untersuchenden Säure des Schwefels. Indem es für die Berechnung gleichgültig ist, in welchem Atom-Verhältnisse Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, kann man das Metall, in so fern es aus dem Oxyde entstanden ist, als reducirt betrachten, und annehmen, der Sauerstoff, welcher ursprünglich mit demselben verbunden war, sei dazu verwandt worden, einen Theil der Säure des Schwefels in Schwefelsäure zu verwandeln, während der andere Theil sich in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man hat also nur die aus dem gefundenen Metall aequivalente Menge von Sauerstoff von dem Sauerstoff der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzuziehen, um den Sauerstoff in der zu untersuchenden Säure des Schwefels zu finden.

Von den Oxydsalzen, oder den entsprechenden Chlorverbindungen der drei oben genannten Metalle können die des Kupfers, wegen der leichten Oxydirbarkeit des Schwefelkupfers, keine genauen Resultate geben; die des Quecksilbers haben aber sämmtlich die Eigenschaft, sich mit dem niedergeschlagenen Schwefelquecksilber zu verbinden, aufser Quecksilbercyanid, welches keine Verbindung mit Schwefelquecksilber eingeht. Kessler hat bei seinen Untersuchungen dieses Salz gewählt, und nicht Silberoxydsalze, obgleich auch diese vollständig dem Zwecke entsprechen.

Die Pentathion-, Tetrathion- und Trithionsäure und ihre Salze zerlegen sich schnell und vollständig, wenn man sie in einem kleinen langhalsigen Kolben mit einer hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidauflösung so lange kocht, bis der anfangs

gelbe Niederschlag schwarz, und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist. Es entweicht dabei Cyanwasserstoff, aber Schwefelcyan bildet sich nie. Die unterschweflichtsauren Salze, wenigstens die der Alkalien, lassen sich durch Kochen mit Quecksilbercyanid nur höchst langsam und unvollständig zerlegen. Man bewirkt jedoch auch bei diesen eine vollständige Zersetzung, und zwar in gleiche Aequivalente Schwefelsäure und Schwefelquecksilber, wenn man auf folgende Weise verfährt: Man setzt zu der mit einer Auflösung von Quecksilbercyanid vermischten Lösung des unterschweflichtsauren Salzes einen Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht; darauf kocht man, bis derselbe schwarz geworden ist, lässt erkalten, setzt wieder einen Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht abermals und fährt auf diese Weise so lange fort, als beim Hinzufügen von neuer Salpetersäure noch ein gelber Niederschlag entsteht. Da die Aequivalente von Schwefelquecksilber und von schwefelsaurer Baryterde zufällig gleich oder fast ganz gleich sind, so zeigt sich bei der Analyse sogleich, ob die Zersetzung richtig geleitet ist. Nimmt man Essigsäure statt der Salpetersäure, so erhält man, auch bei einem grofsen Ueberschuss derselben, ungefähr 4 Procent zu viel Schwefelquecksilber, und 2 Procent zu wenig von der schwefelsauren Baryterde; setzt man die Salpetersäure nicht tropfenweise, sondern in gröfserer Menge auf einmal hinzu, so erhält man zu wenig Schwefelquecksilber und zu viel schwefelsaure Baryterde.

Da bei mehreren Säuren des Schwefels, bei der Tetrathion- und bei der Pentathionsäure, der durch Kochen mit Quecksilbercyanidauflösung erhaltene schwarze Niederschlag freien Schwefel enthält, so muss in diesem Niederschlage die Menge des Schwefels und des Quecksilbers noch besonders bestimmt werden. Er wird zu diesem Zwecke auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und bei gelinder Wärme so lange getrocknet, bis er nicht mehr an Gewicht verliert; dann übergiefst man ihn mit dem Filtrum mit concentrirter Salpetersäure, und erwärmt ihn damit bis das Filtrum verschwunden ist; darauf fügt man Chlorwasserstoffsäure hinzu bis zur Auflösung des Schwefelquecksilbers, und endlich noch chlorsaures Kali bis zur völligen Auflösung des Schwefels. In der Lösung bestimmt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Die aus der schwefelsauren Baryterde berechnete Schwefelmenge, abgezogen von dem Gewichte des schwarzen Niederschlags, giebt die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers.

Die Mengen des in der Schwefelsäure und des in dem schwarzen Niederschlage enthaltenen Schwefels müssen sich verhalten bei der Trithionsäure wie 2:1, bei der Tetrathionsäure wie 2:2, bei der Pentathionsäure wie 2:3. Die Menge des in der Schwefelsäure enthaltenen Sauerstoffs muss bei den Analysen dieser drei Säuren des Schwefels sechs mal so grofs sein, als die Menge des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs. Es entstehen immer 2 Atome Schwefelsäure, 1 Atom Schwefelquecksilber und der etwa noch übrige Schwefel hat sich, ohne weiter zerlegend einzuwirken, als solcher, mit dem Schwefelquecksilber gemengt, ausgeschieden.

Wenn man in dem zu untersuchenden Salze nach den beschriebenen Methoden die Menge der Base, des Schwefels und des Sauerstoffs gefunden hat, so ergiebt sich aus dem Verluste die Menge des Krystallwassers, das man natürlich nicht bestimmen kann, wenn man keine gewogene Menge der Verbindung, sondern nur Auflösungen zur Untersuchung angewandt hat.

Bestimmung der Mengen der Säuren des Schwefels, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. — Man ist zwar im Stande, wenn zwei Säuren des Schwefels zusammen vorkommen, dieselben mit ziemlicher Sicherheit zu bestimmen; ist aber eine gröfsere Anzahl derselben in einer Flüssigkeit enthalten, so sind die Schwierigkeiten der Bestimmung sehr grofs. Fordos und Gélis (Ann. de Chim. et de Phys. 3te Reihe, Bd. 9, S. 105) haben es versucht, einen Gang der Untersuchung anzugeben, wenn in einer Flüssigkeit ein schwefelsaures, ein schweflichtsaures, ein unterschwefelsaures, ein unterschweflichtsaures und ein tetrathionsaures Salz, oder statt dessen ein trithionsaures Salz enthalten sind. Sie gründen die Untersuchung besonders auf die verschiedene Einwirkung des Chlors und des Jods auf diese Säuren. Beide wirken nicht auf die Schwefelsäure und auch nicht in der Kälte auf Unterschwefelsäure; dagegen verwandeln sie schnell die schweflichte Säure in Schwefelsäure; für jedes Atom der entstandenen Schwefelsäure wird ein Aequivalent Chlor oder Jod absorbirt, und ein Aequivalent Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure gebildet.

Gegen die anderen Säuren des Schwefels aber verhalten sich Chlor und Jod auf eine andere Weise.

Leitet man einen Strom von Chlorgas in die Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes, so sind die Erscheinungen nach

dem Grade der Concentration der Flüssigkeit verschieden. In einer stark concentrirten Auflösung bildet sich Schwefelsäure, auch schweflichte Säure; und es scheidet sich Schwefel aus, der förmlich Chlorschwefel bilden kann. Aber auch in einer verdünnten Auflösung scheidet sich immer Schwefel aus, und es erfordert ein sehr lange fortgesetztes Durchleiten des Gases, um denselben aufzulösen.

Chlorgas verwandelt in einer verdünnten Auflösung eines trithionsauren oder eines tetrathionsauren Salzes allen Schwefel in Schwefelsäure; aber die Menge des hinzugefügten Wassers muss ziemlich beträchtlich sein, denn in einer concentrirten Auflösung würde sich Chlorschwefel bilden.

Das Jod ist ohne alle Einwirkung auf die unterschwefelsauren Salze; dahingegen verhält es sich gegen die unterschweflichtsauren Salze auf die Weise, dass von einem Aequivalent des Salzes ein halbes Aequivalent Jod absorbirt wird, und sich ein tetrathionsaures Salz, aber weder Schwefelsäure noch schweflichte Säure bildet, oder Schwefel sich absetzt.

Hat man also eine Auflösung von den genannten Salzen, so muss man dieselbe in vier Theile theilen.

In dem ersten Theile bestimmt man die Menge der Schwefelsäure. Zu dem Ende setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu, sammelt den Niederschlag auf einem Filtrum, wäscht denselben möglichst beim Ausschluss der Luft zuerst mit vielem kochenden Wasser, um die gefällte sehr schwerlösliche unterschweflichtsaure Baryterde aufzulösen, und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um die schweflichtsaure Baryterde zu zersetzen. Dann wäscht man wieder mit Wasser und bestimmt die Menge der schwefelsauren Baryterde.

Den zweiten Theil behandelt man mit Jod, nachdem man vorher kohlensaure Magnesia zu der Auflösung gesetzt hat. Man verfährt dabei auf die Weise, wie es oben S. 488 gezeigt worden ist, um vermittelst des Jods die schweflichte Säure zu bestimmen. Man bemerkt genau die Menge des Jods; darauf bestimmt man wiederum vermittelst Chlorbaryums die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Schwefelsäure. Von dem Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird das bei der Untersuchung des ersten Theils gewonnene abgezogen. Die in diesem Reste enthaltene Schwefelsäure ist aus der vorhanden gewesenen schweflichten Säure gebildet worden. Die Menge des verbrauchten Jods, wenn man sie mit der Quantität Schwefel-

säure vergleicht, weist dann durch eine leichte Berechnung nach, wie viel schweflichte und wie viel unterschweflichte Säure vorhanden gewesen ist. Denn wenn nicht ein Aequivalent verbrauchtes Jod durch ein Atom Schwefelsäure ersetzt ist, sondern mehr Jod erforderlich war, so ist dieser Ueberschuss zur Verwandlung der unterschweflichten Säure in Tetrathionsäure verwendet worden, und dabei entspricht ein Aequivalent Jod zwei Atomen der in der Flüssigkeit enthalten gewesenen unterschweflichten Säure.

Der dritte Theil dient zur Bestimmung der Tetrathionsäure. Man behandelt denselben wiederum mit Jod bis zur Sättigung, indem man dieselben Vorsichtsmaafsregeln wie bei der Untersuchung des zweiten Theils beobachtet, ohne indessen das Gewicht des gebrauchten Jods zu bestimmen. Das Jod bildet ein schwefelsaures Salz auf Kosten des schweflichtsauren, und ein tetrathionsaures Salz auf Kosten des unterschweflichtsauren. Man setzt darauf zu der Auflösung die hundertfache Gewichtsmenge Wassers, und leitet durch dieselbe einen Strom von Chlorgas, welches allen Schwefel des tetrathionsauren Salzes in Schwefelsäure verwandelt, ohne auf den des unterschwefelsauren Salzes zu wirken. Wenn die Sättigung vollendet ist, setzt man zu der Flüssigkeit Chlorbaryum. Das Gewicht der erhaltenen schwefelsauren Baryterde enthält den Schwefel des schwefelsauren, des schweflichtsauren, des unterschweflichtsauren und des tetrathionsauren Salzes. Was der Niederschlag mehr wiegt, als bei der Untersuchung des zweiten Theils, zeigt die Menge der Schwefelsäure, welche durch Oxydation der Tetrathionsäure entstanden ist. Wenn diese nun dem gröfseren Gebrauch des Jods in dem zweiten Theile entsprechend ausfällt, so enthält die Flüssigkeit keine andere Tetrathionsäure, als die, welche durch die Einwirkung des Jods auf die unterschweflichte Säure entstanden ist. Bekommt man hingegen mehr Schwefelsäure, so ist diese dann aus der in der Flüssigkeit vorhanden gewesenen Tetrathionsäure entstanden.

Im Fall die Flüssigkeit Trithionsäure statt der Tetrathionsäure enthält, so hat man auf keine Weise nöthig, etwas an dieser Operation zu ändern. Es bleibt aber immer die Unsicherheit, ob die Flüssigkeit die eine oder die andere von diesen beiden Säuren enthält, weil durch die Untersuchung wohl der Schwefel gefunden wird, der in den Säuren enthalten ist, aber nicht, wie viel Sauerstoff damit verbunden gewesen ist.

Beim Auswaschen der schwefelsauren Baryterde muss man Sorgfalt anwenden, und dasselbe lange mit kochendem Wasser fortsetzen, weil der Niederschlag oft mit vieler schwerlöslichen jodsauren Baryterde gemengt ist, welche sich durch die Einwirkung des Chlors auf die in der Flüssigkeit vorhandenen Jodmetalle gebildet hat. Wenn das Auswaschen der schwefelsauren Baryterde nicht vollständig gewesen ist, so wird man beim Glühen derselben die Entwickelung von violetten Dämpfen bemerken, welche die Gegenwart der jodsauren Baryterde anzeigen; die Baryterde bleibt dann bei der schwefelsauren Baryterde, kann aber leicht durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure abgeschieden werden.

Der vierte Theil endlich wird zur Bestimmung der Unterschwefelsäure benutzt. Man sieht ein, dass, um die Menge dieser Säure zu finden, man nur nöthig hat, das Gesammtgewicht des Schwefels kennen zu lernen, da, wenn man von demselben das der übrigen schon bestimmten Säuren des Schwefels abrechnet, das was übrig bleibt, nur der Unterschwefelsäure angehören kann.

Man setzt also zu diesem vierten Theile Kali- oder Natronhydrat, und dampft das Ganze ab. Die trockene Masse oxydirt man mit rauchender Salpetersäure, oder man behandelt sie mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, und erhitzt so lange, bis der ganze Schwefelgehalt sich in Schwefelsäure verwandelt hat, welche dann durch Chlorbaryum gefällt wird. Das, was die erhaltene schwefelsaure Baryterde mehr wiegt, als die bei der Untersuchung des dritten Theils erhaltene, verdankt seinen Ursprung der Unterschwefelsäure.

Es ist hierbei zu erinnern, dass es noch einer genauen Untersuchung bedarf, um zu ermitteln, ob Chlorgas, wenn man es lange durch eine verdünnte und sauer werdende Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes leitet, in der Kälte ganz ohne Wirkung auf die Unterschwefelsäure ist, wie freilich allgemein angenommen wird. — Es ist übrigens wenig denkbar, dass Unterschwefelsäure, wenn sie nicht absichtlich zugesetzt worden ist, mit unterschweflichter Säure, Trithionsäure oder Tetrathionsäure gemeinschaftlich vorkommen könne.

---

# LI. Phosphor.

Bestimmung der Phosphorsäure. — Die Phosphorsäure kann auf eine ähnliche Weise, wie dies bei der Arseniksäure, welcher sie hinsichtlich vieler Eigenschaften gleicht, gezeigt worden ist (S. 381), quantitativ bestimmt werden, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, die aufser ihr nur noch Salpetersäure enthält. Man setzt zu der Auflösung eine genau gewogene Menge reinen, frisch durchgeglühten Bleioxyds, dampft sie darauf bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand in einem Porcellantiegel oder auch in einem Platintiegel. War Salpetersäure neben der Phosphorsäure vorhanden, so ist in der abgedampften Masse neben dem phosphorsauren auch salpetersaures Bleioxyd vorhanden, das beim Erhitzen vor dem Glühen decrepitiren und dadurch einen Verlust bewirken kann. Es muss daher beim anfangenden Glühen der Tiegel sorgfältig bedeckt werden. Die Menge der trockenen Phosphorsäure findet man, wenn man das Gewicht des hinzugesetzten Bleioxyds von dem der geglühten Masse abzieht. — Diese Bestimmung der Phosphorsäure giebt sehr genaue Resultate, sie erfordert aber, dass in der Auflösung keine Säure enthalten ist, die mit dem Bleioxyd ein Salz bildet, welches durchs Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt werden kann. Sie hat aber noch den grofsen Vortheil, dass die Phosphorsäure von jeder Modification dadurch richtig bestimmt wird.

Wenn in der Flüssigkeit neben der Phosphorsäure feuerbeständige Substanzen oder auch Säuren enthalten sind, die mit dem Bleioxyd Salze bilden, welche durch das Glühen nicht in reines Bleioxyd verwandelt werden, so geschieht die Bestimmung der Phosphorsäure auf die Weise, dass man sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Man setzt zu dem Ende zu der Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, die so viel Chlorammonium enthält, dass in ihr durch Ammoniak kein Magnesiahydrat gefällt wird. Diese Auflösung wird mit freiem Ammoniak versetzt. Ist die zu fällende Flüssigkeit sauer, so wird sie mit Ammoniak übersättigt; zu einer alkalischen, auch wenn sie freies kohlensaures Alkali enthält, wird gewöhnlich die magnesiahaltige Flüssigkeit un-

mittelbar hinzugesetzt. Hierbei können indessen bedeutende Missgriffe gemacht werden. Ist nämlich die Menge des feuerbeständigen kohlensauren Alkali's sehr bedeutend, so kann durch dasselbe nach und nach viel von dem Chlorammonium zersetzt werden, welches mit der schwefelsauren Magnesia gemeinschaftlich hinzugesetzt worden war. Dadurch scheidet sich neben der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch kohlensaure Magnesia ab. Man vermeidet dies, wenn jedesmal, sobald die Phosphorsäure aus einer Auflösung, die viel feuerbeständiges kohlensaures Alkali enthält, gefällt werden soll, man dieselbe mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, dann Ammoniak im Uebermaafs hinzufügt, und endlich schwefelsaure Magnesia und Chlorammonium.

Der entstandene Niederschlag darf nicht sogleich filtrirt werden, doch ist ein zweistündiges Stehen an einem warmen, bei ungefähr bis zu + 30° C. erwärmten Orte hinreichend, um alle Phosphorsäure als phorphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Man muss aber vermeiden, die Flüssigkeit stark zu erwärmen, oder gar zu kochen, weil dadurch Magnesiahydrat ausgeschieden werden könnte. Der Niederschlag darf nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, sondern muss, wie Fresenius dies zuerst angerathen hat, mit Wasser, zu welchem man freies Ammoniak gesetzt hat, so lange ausgesüfst werden, bis einige Tropfen der abfiltrirten Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keine Spur eines Rückstandes hinterlassen. Es ist gleichgültig, ob man zum Aussüfsen heifses oder kaltes ammoniakalisches Wasser anwendet; in beiden Fällen wird nichts vom Niederschlage aufgelöst; bei Anwendung des heifsen ammoniakhaltigen Wassers kommt man jedoch schneller zum Ziele.

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen geglüht, wodurch er sich in (pyro-) phosphorsaure Magnesia verwandelt, aus welcher man den Gehalt an Phosphorsäure berechnet.

Die Gegenwart einer grofsen Menge von ammoniakalischen oder von anderen Salzen hat keinen Einfluss auf die Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia. Es dürfen aber in der Auflösung, wenn sie sauer ist, nicht Basen vorhanden sein, die in ihrer Verbindung mit Phosphorsäure durch Ammoniak gefällt werden können.

Wenn aus einer sauren Flüssigkeit die Phosphorsäure auf die erwähnte Art gefällt werden soll, so darf zur Uebersättigung

statt des reinen Ammoniaks nicht eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak angewandt werden. Es scheidet sich im letzteren Falle kohlensaure Ammoniak-Magnesia ab, die sich langsam absetzt, oft die Wände des Glases überzieht, und sternförmige Krystallgruppen bildet. Sie kann oft gar keine Phosphorsäure enthalten, die sich erst als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia absondert, wenn eine gewisse Menge von reinem Ammoniak hinzugefügt wird.

Bei dieser Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist zu bemerken, dass nur die Modification der [c]Phosphorsäure, welche freilich am häufigsten bei Untersuchungen vorkommt, auf diese Weise vollkommen gefällt werden kann. Die anderen Modificationen der Säure müssen, wenn sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden sollen, erst vollständig in [c]Phosphorsäure verwandelt werden.

Dies kann nach zwei Methoden geschehen. Man muss entweder die trockene Verbindung, welche [a] oder [b]Phosphorsäure enthält, mit der vier- bis sechsfachen Menge kohlensauren Natrons schmelzen, oder man behandelt die zu untersuchende Verbindung längere Zeit mit einer starken Säure in der Wärme.

Was die erstere Methode betrifft, so gelingt sie, nach Weber (Pogg. Ann., Bd. 73, S. 137), besonders nur bei den Verbindungen der anderen Modificationen der Phosphorsäure mit den Alkalien, und mit solchen Metalloxyden, die durch das Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werden, wobei also die mit der Phosphorsäure verbunden gewesene Base vollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali von der Phosphorsäure getrennt wird. Sie gelingt aber nicht bei den Verbindungen der [a] und [b]Phosphorsäure mit alkalischen Erden, indem bei diesen nur eine theilweise Zerlegung durch das kohlensaure Alkali stattfindet. Am unvollständigsten ist die Zerlegung bei der [b]phosphorsauren Kalkerde, etwas mehr wird die Verbindung mit Strontianerde, noch mehr die mit Baryterde, und am besten die mit Magnesia zersetzt.

Aber auch die gänzliche Umwandlung der pyrophosphorsauren Magnesia in [c]phosphorsaure gelingt nicht durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron über der Spirituslampe; es ist zur gänzlichen Zersetzung des Salzes eine höhere Temperatur nöthig. Wenn man indessen statt des kohlensauren Natrons ein Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali nach gleichen Atomgewichtsverhältnissen anwendet, welches viel leichter

schmelzbar ist, als jedes der beiden Salze für sich allein, so kann dies durchs Schmelzen über der Spirituslampe eine vollkommene Umwandlung in phosphorsaure Magnesia bewirken, deren Auflösung in einer Säure vollkommen durch Ammoniak als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden kann, so dass in der abfiltrirten Flussigkeit weder Phosphorsäure noch Magnesia zu entdecken ist.

Es muss noch bemerkt werden, dass wenn die Umwandlung von solchen metaphosphorsauren und pyrophosphorsauren Salzen, die sich durch kohlensaures Natron leicht vollkommen zersetzen lassen, in phosphorsaure bewirkt werden soll, in jedem Fall eine vollkommene Schmelzung stattfinden muss. Denn man kann eine Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron mit einem grofsen Ueberschuss von kohlensaurem Natron bis zur Trockniss abdampfen, und die trockene Masse stark, nur nicht bis zum vollkommenen Schmelzen erhitzen, ohne dass eine Umwandlung in phosphorsaures Natron erfolgt.

Was die zweite Methode der Umwandlung der meta- und pyrophosphorsauren Salze in phosphorsaure betrifft, nämlich die durch Säuren, so wird durch sie die Umwandlung nicht so vollkommen bewirkt, wie durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron. Wenn man die Salze in Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure auflöst, so muss man die sauren Auflösungen mehrere Stunden kochen. Aber die Umwandlung ist dadurch nur gröfstentheils, nicht ganz vollkommen geschehen; man erhält gewöhnlich bei der nachherigen Fällung der erhaltenen Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ungefähr ein Procent weniger, als man erhalten sollte.

Am besten von allen Säuren bewirkt, nach Weber, die concentrirte Schwefelsäure die Umwandlung. Man muss das zu untersuchende Salz in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergiefsen, und das Ganze eine Stunde hindurch bei ganz gelinder Temperatur erhitzen. Nach dem Erkalten bildet die Masse oft ein krystallinisches Haufwerk, das man in Wasser auflöst, um nach Uebersättigung mit Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Man erhält dann den vollständigen Gehalt der Phosphorsäure. Zu stark darf man nach dem Zusetzen der concentrirten Schwefelsäure nicht erhitzen, namentlich lange nicht so stark, dass schwefelsaure Dämpfe entweichen, weil mit diesen auch Phosphor-

säure, und oft bedeutend viel derselben verflüchtigt werden könnte.

Sonst pflegte man häufig die Phosphorsäure aus Auflösungen, besonders wenn in denselben noch Alkalien enthalten waren, durch Auflösungen von Chlorcalcium, von Chlorbaryum oder von essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyde zu fällen.

Was die Fällung durch Chlorcalcium oder Chlorbaryum betrifft, so müssen die zu fällenden Auflösungen neutral sein. Sind sie sauer, so sättigt oder übersättigt man sie mit Ammoniak, und setzt dann die Auflösung des Fällungsmittels hinzu. Es ist nöthig, den Niederschlag schnell und möglichst gegen den Zutritt der Luft geschützt zu filtriren, weil er sonst durch kohlensaure Kalkerde oder Baryterde verunreinigt werden könnte. Auch muss das Ammoniak, das man zur Sättigung anwendet, besonders wenn man einen Ueberschuss davon angewandt hat, frei von jeder Spur von Kohlensäure sein.

Die Phosphorsäure, welche auf diese Weise gefällt werden soll, muss als ᶜPhosphorsäure vorhanden sein. Ist sie als ᵃ oder ᵇPhosphorsäure in der Auflösung, so muss sie durchs Erhitzen mit Säuren in ᶜPhosphorsäure verwandelt werden. Man muss vermeiden, einen grofsen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzuzufügen, weil namentlich in einem Uebermaafs von Chlorcalcium Spuren von phosphorsaurer Kalkerde aufgelöst werden können. Aus dem Gewichte des ausgewaschenen und geglühten Niederschlages kann man indessen nur in seltenen Fällen die Menge der darin erhaltenen Phosphorsäure bestimmen; denn er kann verschieden zusammengesetzt sein, und kann aus Mengungen verschiedener phosphorsaurer Salze bestehen. Es ist aber nicht schwierig, den Niederschlag zu analysiren; es geschieht nach einer Methode, die weiter unten angegeben wird.

Diese Art der Bestimmung der Phosphorsäure kann indessen nicht sehr empfohlen werden. Sie ist mit einem kleineren oder gröfseren Verluste verknüpft, da die Verbindungen der Phosphorsäure mit der Kalkerde und Baryterde in Auflösungen, die ammoniakalische Salze enthalten, nicht vollständig unlöslich sind. Je mehr freie Säure in der Auflösung enthalten gewesen ist, und je mehr Ammoniak daher zur Fällung derselben angewandt werden muss, desto mehr bleibt von den phosphorsauren Erden aufgelöst. — Man wendet deshalb jetzt diese Methode der Fällung der Phosphorsäure nur in einzelnen wenigen Fällen an.

Besser ist es, die Fällung der Phosphorsäure durch die

Auflösung eines Bleioxydsalzes zu bewerkstelligen. Das phosphorsaure Bleioxyd ist in den Auflösungen ammoniakalischer Salze fast unlöslich, wenigstens bei weitem weniger löslich als phosphorsaure Kalkerde und besonders phosphorsaure Baryterde. Man fällt entweder durch eine Auflösung von essigsaurem oder von salpetersaurem Bleioxyd. Wenn die Auflösung des phosphorsauren Salzes, die man anwendet, das Lackmuspapier nicht röthet, so ist es gleichgültig, welche Bleioxydauflösung man wählt; ist sie aber durch freie Phosphorsäure sauer, so kann sie mit etwas Ammoniak versetzt werden, oder man kann, ohne Ammoniak zuzusetzen, essigsaure Bleioxydlösung anwenden, weil das phosphorsaure Bleioxyd in freier Essigsäure ganz unlöslich ist. Wenn aber freie Salpetersäure, oder andere freie Säuren zugegen sind, so muss vor dem Fällen immer mit Ammoniak übersättigt werden. Es ist anzurathen, warm zu fällen, oder die gefällte Flüssigkeit zu erwärmen, weil dann das phosphorsaure Bleioxyd sich besser filtriren lässt. Nach gutem Auswaschen enthält der Niederschlag weder Salpetersäure noch Essigsäure.

Aber aus dem Gewichte auch dieses Niederschlags kann das der Phosphorsäure nicht bestimmt werden. Er ist verschieden zusammengesetzt, je nachdem die Auflösungen mehr oder minder concentrirt waren, oder viel oder wenig Ammoniak hinzugefügt worden ist. Man muss daher in dem gewogenen Niederschlag wenigstens die Menge des Bleies bestimmen, was leicht nach einer Methode geschieht, die weiter unten angeführt werden wird.

Es ist hierbei aber zu erinnern, dass in der Auflösung, aus welcher die Phosphorsäure als Bleioxydsalz gefällt werden soll, keine Chlorwasserstoffsäure und kein Chlormetall enthalten sein darf. Ist dies der Fall, so enthält das gefällte phosphorsaure Bleioxyd, auch bei einem grofsen Ueberschuss von Ammoniak, immer Chlorblei, und wenn man nach der Wägung die Menge des Bleioxyds bestimmt, so erhält man hinsichtlich der Phosphorsäure ein unrichtiges Resultat.

Es geht hieraus hervor, dass die Methoden der Bestimmung der Phosphorsäure durch Salze der alkalischen Erden und des Bleioxyds nur in sehr seltenen Fällen brauchbar sind, und sehr der Methode nachstehen, die Säure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederzuschlagen.

Sehr häufig wird zur Bestimmung der Phosphorsäure nach der Empfehlung von Berthier die Methode angewandt, welche

derselbe zur Bestimmung der Arseniksäure vorgeschlagen hat, und welche S. 390. ausführlich beschrieben ist.

Da die Phosphorsäure nicht wie die Arseniksäure vermittelst Schwefelwasserstoffgas und schweflichter Säure quantitativ bestimmt werden kann, so hat diese Methode sogar mehr Anwendung bei Bestimmung der Phosphorsäure als bei der der Arseniksäure gefunden. Berthier schreibt vor, für zwei Theile Phosphorsäure, die man in der Flüssigkeit vermuthet, das Eisenoxyd von etwas weniger als von einem Theil metallischen Eisens anzuwenden. Wird zu wenig von der Eisenoxydauflösung zur Flüssigkeit gesetzt, so dass nicht mehr basisch phosphorsaures Eisenoxyd entstehen kann, so wird durch Ammoniak phosphorsaures Eisenoxyd aufgelöst.

Diese Methode hat scheinbar den Vortheil, dass sie in mehreren Fällen angewandt werden kann, in welchen die Bestimmung der Phosphorsäure vermittelst Bleioxyd nicht möglich ist; denn die Flüssigkeit kann, bei Anwendung derselben, nicht blofs Salpetersäure, sondern auch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und selbst feuerbeständige Alkalien enthalten.

Sorgfältig angestellte Versuche haben indessen gezeigt, dass diese Methode selbst bei genauer Ausführung keine genaue Resultate giebt. Es findet schon ein bedeutender Unterschied im Resultate Statt, wenn die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure mit einer Eisenoxydauflösung und Ammoniak behandelt werden. Setzt man zu einer Auflösung, die ᶜPhosphorsäure enthält, eine Eisenoxydauflösung, welche die Hälfte des Gewichts der Phosphorsäure an metallischem Eisen enthält, und übersättigt darauf mit Ammoniak, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit noch gelb gefärbt. Setzt man selbst noch einmal so viel Eisenoxyd hinzu, so ist zwar, nachdem man von Neuem mit Ammoniak übersättigt hat, die abfiltrirte Flüssigkeit fast farblos, wird sie aber mit Schwefelammonium versetzt, so wird sie, wenn auch nicht sogleich, doch schon nach einer halben Stunde grün, und setzt nach längerer Zeit schwarze Flocken von Schwefeleisen ab. — Wird ferner der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgesüfst, so fängt das Waschwasser bald an gelb durchs Filtrum zu laufen, was in einem noch viel höheren Grade der Fall ist, wenn zum Auswaschen ammoniakalisches Wasser angewendet wird; dies Waschwasser läuft dann zuletzt tief dunkelroth gefärbt ab.

Wenn in der Auflösung Pyrophosphorsäure enthalten ist,

so gehört eine noch gröfsere Menge von Eisenoxyd dazu, um die Säure, an dasselbe gebunden, durch Ammoniak aus der Flüssigkeit zu scheiden. Es gehört oft eine acht- bis zehnfach gröfsere Menge von Eisen dazu, als nach der Angabe von Berthier nothwendig ist. Dann wird endlich eine Flüssigkeit erhalten, die, wenn sie von dem äufserst voluminösen Niederschlage abfiltrirt worden ist, klar und farblos erscheint; wird aber der Niederschlag ausgesüfst, so läuft das Waschwasser wieder gefärbt durchs Filtrum, oft von dunkelrother Farbe. Wäscht man mit kochendem Wasser aus, so läuft zwar das Waschwasser anfangs klar durchs Filtrum; sobald dasselbe aber auf dem Niederschlage zu erkalten anfängt, so färbt sich das ablaufende Wasser anfangs gelb, und später dunkelroth.

Setzt man die salpetersaure Eisenoxydauflösung zu der Auflösung eines pyrophosphorsauren Salzes, z. B. zu der des pyrophosphorsauren Natrons, so entsteht, selbst wenn die Eisenoxydauflösung viel freie Salpetersäure enthält, ein weifser Niederschlag, der auch durchs Zusetzen einer gröfseren Menge von Salpetersäure sich nicht leicht löst, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure löslich ist. Durch Uebersättigung mit Ammoniak entsteht eine ganz klare, rothe Auflösung, wenn nicht mehr Eisenoxyd angewandt wird, als nach der Vorschrift von Berthier erforderlich ist. Nur wenn weit mehr Eisenoxyd hinzugefügt worden ist, wird eine braunrothe Fällung durch Ammoniak bewirkt. Beim Zusetzen einer salpetersauren Eisenoxydauflösung zu einer Auflösung von einem phosphorsauren Salze entsteht kein Niederschlag; erst durch Uebersättigung mit Ammoniak wird das phosphorsaure Eisenoxyd gefällt.

Es ergiebt sich hieraus, dass die Methode von Berthier wenigstens bei genauen Untersuchungen nicht angewandt werden darf.

v. Kobell hat die Methode von Berthier, die Phosphorsäure quantitativ abzuscheiden, auf eine ähnliche glückliche Weise modificirt, wie die oben beschriebene Methode der Fällung der Arseniksäure. Nach dieser so modificirten Methode kann man die Phosphorsäure auch von allen Metalloxyden zugleich abscheiden, welche aus ihren Auflösungen durch kohlensaure Baryterde nicht gefällt werden. Diese modificirte Methode ist S. 392 ausführlich beschrieben worden.

Trennung der Phosphorsäure von der Schwefelsäure. — Von der Schwefelsäure trennt man die Phosphorsäure

sehr genau durch die Auflösung eines Baryterdesalzes, welche, auch im Ueberschuss hinzugesetzt, aus einer sauren Auflösung nur schwefelsaure Baryterde fällt, während phosphorsaure Baryterde aufgelöst bleibt. Aus dem Gewichte der schwefelsauren Baryterde berechnet man die darin befindliche Menge von Schwefelsäure. Es ist gut, die Anwesenheit der Salpetersäure zu vermeiden, weil in diesem Falle die gefällte schwefelsaure Baryterde schwer auszuwaschen ist.

Man kann nun zwar in der abfiltrirten Flüssigkeit den Gehalt an Phosphorsäure auf die Weise finden, dass man dieselbe mit Ammoniak übersättigt, wodurch phosphorsaure Baryterde gefällt wird. Jedoch erhält man hierdurch kein genaues Resultat. Denn die phosphorsaure Baryterde wird aus einer sauren Auflösung durch Ammoniak nicht vollständig gefallt; eine freilich geringe Menge bleibt in den entstandenen ammoniakalischen Salzen aufgelöst, und je saurer daher die Flüssigkeit war, um so mehr bleibt von der phosphorsauren Baryterde aufgelöst. Diese Menge ist besonders nicht ganz unbedeutend, wenn viel freie Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung enthalten war.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wählt man daher folgenden Weg: Man setzt zuerst zu der Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure, um die überschüssig hinzugefügte Baryterde als schwefelsaure Baryterde zu entfernen, übersättigt darauf mit Ammoniak, und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nach der oben S. 505 beschriebenen Methode.

Es kommen indessen Fälle vor, wo nach Abscheidung der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, die Phosphorsäure als phosphorsaure Baryterde gefällt werden muss. In diesem Falle muss man wenigstens so viel wie möglich einen Ueberschuss von Säure vermeiden, damit nur eine geringe Menge von ammoniakalischen Salzen entsteht. — Aus dem Gewichte der durch Ammoniak gefällten phosphorsauren Baryterde kann man übrigens nie mit Sicherheit das der Phosphorsäure berechnen. Man muss in derselben die Säure auf die Weise bestimmen, wie es unten wird angegeben werden (S. 537).

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Selens. — Ist das Selen als selenichte Säure mit Phosphorsäure in einer Auflösung enthalten, so kann man dieselbe entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch eine Auflösung von schweflichter Säure trennen. Letztere Methode ist vorzuziehen, da man durch die schweflichte Säure unmittelbar die

Menge des Selens erfahren kann. In der vom reducirten Selen abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Ist in der Auflösung Selensäure mit Phosphorsäure enthalten, so kann man erstere auf ähnliche Weise wie Schwefelsäure von der Phosphorsäure durch ein Baryterdesalz trennen.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Tellurs. — Ist tellurichte Säure von der Phosphorsäure zu trennen, so geschieht dies wie bei der Trennung der selenichten Säure entweder durch Schwefelwasserstoffgas, oder und zwar besser durch schweflichte Säure. Ist Tellursäure vorhanden, so muss diese durch Chlorwasserstoffsäure zu tellurichter Säure reducirt werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Säuren des Arseniks. — Diese geschieht sehr gut durch Schwefelwasserstoffgas, welches, durch die saure Auflösung geleitet, nur die arsenichte Säure als Schwefelarsenik fällt, während die Phosphorsäure dadurch nicht verändert wird. Aus der vom Schwefelarsenik getrennten Flüssigkeit kann man am besten, nachdem man sie durch Ammoniak übersättigt hat, die Phosphorsäure unmittelbar als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen.

Wenn in der Auflösung nur Salpetersäure zugegen gewesen ist, so kann zwar die Bestimmung der Phosphorsäure auch nach der S. 505 beschriebenen Methode vermittelst Bleioxyd geschehen; vorher muss indessen jede Spur von Schwefelwasserstoffgas auf das Sorgfältigste aus der Flüssigkeit entfernt worden sein. Da es indessen möglich ist, dass durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff etwas Schwefelsäure entsteht, so ist es besser, die Phosphorsäure, wenn es angeht, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen.

Ist hingegen Arseniksäure von Phosphorsäure zu trennen, so muss erstere durch schweflichte Säure zu arsenichter Säure reducirt werden (S. 385).

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Chroms. — Die Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure kann sehr leicht auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man in der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Dieselbe wird ganz rein von Chromsäure niedergeschlagen. Es hat aber dann die nachherige Trennung der Chromsäure von der Magnesia Schwierigkeiten.

Sie kann fast nur durch salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt werden (S. 377).

Besser ist daher folgende Scheidungsmethode, die zugleich angewandt werden kann, wenn Chromoxyd oder chromsaures Chromoxyd mit Phosphorsäure verbunden ist.

Man mengt die Verbindung mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron und eben so viel Cyankalium (das nach der bekannten Methode durch Schmelzen von Kaliumeisencyanür und von kohlensaurem Kali bereitet sein kann und cyansaures Kali enthält), und schmelzt das Ganze im Platintiegel. Anfangs muss eine sehr mäfsige Hitze gegeben werden, da die Masse stark schäumt und Neigung zum Uebersteigen hat. Dieses hört jedoch nach einiger Zeit auf, worauf man dann eine stärkere Hitze giebt, bis Alles zu einer klaren, ruhig fliefsenden Masse geschmolzen ist. Während das Ganze noch im Flusse ist, bringt man ein kleines Stückchen Cyankalium darauf, nimmt dann gleich die Lampe fort, und lässt den Tiegel bedeckt erkalten. Man muss beim Nachschütten des Cyankaliums den Deckel nahe über dem Tiegel halten, damit durchs Spritzen nichts verloren gehe. Nach dem Erkalten wird der Tiegel mit heifsem Wasser übergossen, und man lässt das Ganze so lange stehen, bis die Masse aufgeweicht ist, worauf das Ungelöste sich vollständig absetzt. So erhält man eine ganz farblose Flüssigkeit und grünes unlösliches Chromoxyd. Zur besseren Abscheidung desselben setzt man zu der Flüssigkeit etwas Salmiaklösung, womit man auch das Chromoxyd aussüfst. Die abfiltrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Chlorwasserstoffsäure, was mit Vorsicht geschehen muss, damit man durch den Dampf der entweichenden Cyanwasserstoffsäure nicht belästigt werde; es wird darauf schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium und ein Ueberschuss von Ammoniak hinzugefügt, um die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen.

Das erhaltene geglühte Chromoxyd zeigt nach dem Wägen nicht die richtige Menge des reinen Chromoxyds an; denn es enthält Alkali, von dem es durch Auswaschen mit Wasser nicht zu befreien ist. Es ist dabei in Säuren unauflöslich, und kann selbst durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure nicht aufgelöst werden (Th. I., S. 346), durch welche es zwar eine sehr flockige und voluminöse Beschaffenheit annimmt, aber dessen ungeachtet seinen Gehalt an Alkali behält. Der Chromgehalt in diesem Oxyde lässt sich nur dadurch mit Sicherheit finden, dass man

das Oxyd mit einer Mengung von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali schmelzt, die geschmolzene Masse in Wasser löst, und die Chromsäure entweder als chromsaures Quecksilberoxydul fällt, oder in Chromoxyd verwandelt, das man durch Ammoniak fällt (S. 366).

In Ermangelung von Cyankalium kann die Trennung auch auf folgende Weise ausgeführt werden: Man schmelzt die Verbindung vorsichtig mit einer Mengung von kohlensaurem Natron und zweifach-oxalsaurem Kali (Kleesalz). Während des Schmelzens kann man etwas Kleesalz zur schmelzenden Masse hinzufügen; zuletzt setzt man aber oxalsaures Ammoniak hinzu, und lässt dann sogleich die Masse gut bedeckt erkalten.

Die geschmolzene Masse wird eben so behandelt, wie die mit Cyankalium behandelte Verbindung. Bei Uebersättigung der vom Chromoxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich ebenfalls etwas Cyanwasserstoffsäure.

Ohne Zusatz von oxalsaurem Ammoniak, blofs durchs Schmelzen mit kohlensaurem und oxalsaurem Alkali gelingt die gänzliche Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd zwar oft, bisweilen aber nicht ganz vollständig, so dass die vom Chromoxyd getrennte phosphorsäurehaltige Flüssigkeit dadurch etwas gelb gefärbt ist.

Dasselbe ist auch der Fall, wenn man die Verbindung blofs mit kohlensaurem Natron, aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas schmelzt, das man während des Schmelzens und bis zum völligen Erkalten durch den durchbohrten Deckel in den Tiegel leitet. Auch in diesem Falle ist die vom Chromoxyd getrennte Flüssigkeit oft ganz farblos, bisweilen aber auch gelblich gefärbt. Dies geschieht besonders, wenn die Menge der Chromsäure gegen die der Phosphorsäure sehr bedeutend ist. Etwas Aehnliches findet auch bei der Anwendung des Kleesalzes Statt.

Trennung der Phosphorsäure von der Vanadinsäure. — Man trennt beide Säuren auf die Weise, dass man sie mit Ammoniak verbindet, und dann eine Auflösung von Chlorammonium hinzusetzt, in welchem das vanadinsaure Ammoniak unlöslich ist. Dieses wird darauf zuerst mit einer Auflösung von Chlorammonium und sodann mit Weingeist ausgesüfst. Durch vorsichtiges Erhitzen beim Zutritt der Luft wird das Salz in Vanadinsäure verwandelt. Aus der vom vanadinsauren Ammoniak abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die Trennung der Säuren des Vanadins könnte auch durch Schwefelammonium bewerkstelligt werden, in welchem das Schwefelvanadin auflöslich ist. Aus der Auflösung kann das Schwefelvanadin durch eine Säure gefällt werden, während die Phosphorsäure aufgelöst bleibt. Das Schwefelvanadin kann dann durch Rösten in Vanadinsäure verwandelt werden.

Trennung der Phosphorsäure von der Molybdänsäure. Man löst beide Säuren in Ammoniak auf, setzt zur Auflösung Schwefelammonium, und fällt daraus durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure das Molybdän als Schwefelmolybdän. Aus der filtrirten Auflösung wird die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — Diese Methode ist der vozuziehen, die Molybdänsäure aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmolybdän zu fällen, weil diese Fällung mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist (S. 354).

Trennung der Phosphorsäure von der Titansäure. — Beide Säuren bilden eine unlösliche Verbindung, welche durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden kann. Wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so würde titansaures Alkali ungelöst zurückbleiben, während phosphorsaures Alkali sich auflösen würde. Es ist indessen noch nicht durch Versuche ermittelt, ob diese Methode genaue Resultate giebt

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Antimons, des Zinns, des Goldes, des Quecksilbers, des Silbers, des Kupfers, des Wismuths, des Bleies und des Cadmiums. — Die Verbindungen löst man in einer Säure auf, wozu man in den meisten Fällen, nur nicht wenn Bleioxyd und Silberoxyd zugegen sind, am besten Chlorwasserstoffsäure nimmt; die Auflösung verdünnt man mit Wasser, und fällt das Oxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas. Das erhaltene Schwefelmetall behandelt man nach Methoden, die im Vorhergehenden angegeben sind. — Die Phosphorsäure wird in der vom Schwefelmetall getrennten Flüssigkeit, nachdem dieselbe mit Ammoniak übersättigt worden ist, als phorphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Wenn die phosphorsauren Verbindungen in Salpetersäure statt in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden sind, so kann nach Abscheidung der Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas, die Bestimmung der Phosphorsäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit auch durch Bleioxyd bewerkstelligt werden, aber

nur wenn der freie Schwefelwasserstoff auf das Sorgfältigste vertrieben worden ist.

Bei Gegenwart von Bleioxyd oder Silberoxyd werden die Verbindungen in Salpetersäure aufgelöst, und die Oxyde entweder auf die so eben angeführte Art durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, oder auf folgende Weise bestimmt.

Wenn nämlich die Phosphorsäure mit Silberoxyd verbunden ist, so wird aus der salpetersauren Auflösung dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber gefällt, aus dessen Menge man die des Silberoxyds berechnet. In der abfiltrirten Flüssigkeit wird nach Uebersättigung mit Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen.

Ist in der salpetersauren Auflösung Bleioxyd, so fällt man dasselbe durch Schwefelsäure. Man setzt darauf zu der Auflösung Alkohol, wodurch das schwefelsaure Bleioxyd sich vollständig ausscheidet, da es in einer spirituösen Auflösung ganz unauflöslich ist. Man wäscht die Fällung mit Weingeist aus, und berechnet aus dem Gewichte desselben das des Bleioxyds. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird so lange erwärmt, bis der Spiritus fast ganz verflüchtigt ist, worauf man nach Uebersättigung derselben mit Ammoniak die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt.

Von den Metalloxyden, welche starke Basen sind, kann die Phosphorsäure am vortheilhaftesten durch Salpetersäure und metallisches Quecksilber nach einer weiter unten anzuführenden Methode getrennt werden (S. 527).

Trennung der Phosphorsäure von der Arseniksäure und den eben genannten Oxyden. — Verbindungen der beiden Säuren mit Metalloxyden, die aus ihren sauren Auflösungen sich durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetalle fällen lassen, kommen namentlich in der Natur vor. In ihnen können Phosphorsäure und Arseniksäure, da sie sich ersetzen können, sich in den mannigfaltigsten Verhältnissen vertauschen. Die Analyse derselben kann nach verschiedenen Methoden ausgeführt werden.

Die Verbindung wird durch eine Säure aufgelöst, wozu in den meisten Fällen Chlorwasserstoffsäure, in einigen, namentlich bei Gegenwart von Bleioxyd oder Silberoxyd, nur Salpetersäure sich eignet. Man behandelt darauf das Ganze mit schweflichter Säure, um die Arseniksäure in arsenichte Säure zu verwandeln, verdünnt mit einer hinreichenden Menge Wasser, und fällt durch Schwefel-

wasserstoffgas das Metalloxyd und die arsenichte Säure als Schwefelmetalle, worauf man in der abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt. Das Schwefelarsenik und das Schwefelmetall, nachdem man sie oxydirt hat, scheidet man darauf nach der S. 404 angegebenen Methode. Die Oxydation geschieht in den meisten Fällen am besten durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure. — Sind zugleich die Oxyde des Antimons und des Zinns zugegen, so werden die Schwefelverbindungen dieser Metalle vom Schwefelarsenik nach den Seite 421 und 412 angegebenen Methoden getrennt.

Man kann auch die Auflösung, statt mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, mit Ammoniak übersättigen und mit Schwefelammonium versetzen, wodurch die Metalloxyde als Schwefelmetalle ausgeschieden, und Schwefelarsenik, so wie Schwefelzinn und Schwefelantimon aufgelöst werden. Aus der filtrirten Auflösung scheidet man die aufgelösten Schwefelmetalle durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure, und in der davon getrennten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Kobalts, des Eisens und des Mangans. — Der gewöhnliche Gang dieser Scheidung ist folgender: Man löst die zu untersuchende Verbindung in einer Säure, wozu Chlorwasserstoffsäure sich am besten eignet, auf, und übersättigt die Auflösung mit Ammoniak. Dadurch wird das aufgelöste phosphorsaure Metalloxyd gefällt; wird aber darauf Schwefelammonium hinzugefügt, so verwandelt sich das Metalloxyd in Schwefelmetall, das vom Schwefelammonium nicht gelöst wird, während die Phosphorsäure sich auflöst. Man muss dann den durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag 24 Stunden, am besten an einem warmen Ort, stehen lassen, dann erst filtriren, und mit warmem Wasser aussüfsen, zu welchem etwas Schwefelammonium hinzugefügt worden ist. In der vom Schwefelmetall getrennten Flüssigkeit, die wegen des darin enthaltenen Schwefelammoniums eine rein gelbliche (nicht grünliche) Farbe haben muss, fällt man unmittelbar, ohne vorher das Schwefelammonium zu zerstören, die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Es sind vorzüglich die Oxyde des Eisens, welche man auf diese Weise von der Phosphorsäure zu trennen pflegt. Jedoch ist schon Seite 101 bemerkt worden, wie schwierig es ist, das

Schwefeleisen zu filtriren. Sehr häufig ist die davon getrennte Flüssigkeit etwas grünlich; es ist dann etwas Schwefeleisen darin suspendirt, das sich nach längerer Zeit daraus als schwarze Flocken absetzt, wenn das Ganze, gegen den Zutritt der Luft geschützt, längere Zeit an einem etwas erwärmten Orte steht.

Genaue Versuche indessen haben gezeigt, dass selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaafsregeln, wenn das Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt worden ist, man etwas weniger davon erhält als man erhalten sollte, und dass, wenn in der vom Schwefeleisen getrennten Flüssigkeit die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt wird, man nach dem Glühen etwas mehr pyrophosphorsaure Magnesia erhält als dem Phosphorsäuregehalt in der zu untersuchenden Verbindung entspricht. Die Trennung ist zwar ganz vollständig, und das gefällte Schwefeleisen ist nach dem Aussüfsen ganz frei von jeder Spur von Phosphorsäure; es enthält aber, ungeachtet aller Sorgfalt, die vom Schwefeleisen getrennte Flüsssigkeit veränderliche kleine Mengen von wohl nur suspendirtem Schwefeleisen, das mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia gefällt wird, so dass die geglühte phosphorsaure Magnesia stets etwas eisenhaltig ist.

Es ist aber vorzüglich nur das Schwefeleisen, das sich mit grofser Schwierigkeit aus einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit scheiden lässt. Bei anderen Schwefelmetallen hat man in dieser Hinsicht weniger zu befürchten.

Man muss indessen dafür sorgen, dass die Phosphorsäure immer als ᶜPhosphorsäure in der Auflösung enthalten sei. Es ist Bd. I. S. 517 gezeigt worden, dass bisweilen Metalloxyde, namentlich das Manganoxydul, wenn sie in pyrophosphorsaurem Alkali aufgelöst sind, durch Schwefelammonium nicht als Schwefelmetalle gefällt werden, wenn sie auch unter anderen Verhältnissen sich vollkommen durch das genannte Reagens ausscheiden. Durch die Auflösung der Verbindung in Chlorwasserstoffsäure, besonders wenn dieselbe stark erhitzt wird, wird die Umwandlung in ᶜPhosphorsäure gröfstentheils schon bewirkt.

Die Oxyde des Kobalts und des Mangans können, da sie zu den stärkeren Basen gehören, durch die weiter unten anzuführende Methode vermittelst Salpetersäure und Quecksilber sehr gut von der Phosphorsäure getrennt werden. Die Trennung der Phosphorsäure von den meisten Basen, die zu den eigentlichen Metalloxyden gehören, kann auf eine vortheil-

hafte Weise durch Schmelzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali bewirkt werden. Die meisten im Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze werden nämlich dadurch vollständig zerlegt, während sie, wenn sie in ihrer Auflösung in einer Säure durch einen Ueberschuss einer Auflösung von kohlensaurem Alkali und selbst von Kalihydrat, sogar wenn sie damit gekocht werden, sich oft nur gröfstentheils und nicht vollständig zersetzen.

Behandelt man nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses aufser dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Alkali nur das phosphorsaure Alkali auf, wenn das mit der Phosphorsäure verbunden gewesene Metalloxyd nicht in der Auflösung des kohlensauren Alkali's auflöslich ist. Ist dies aber nicht der Fall, so bleiben die Basen vollständig zurück, ohne eine Spur von Phosphorsäure zu enthalten.

Man wendet zum Schmelzen gewöhnlich trockenes kohlensaures Natron an. Da kohlensaures Kali schwerer schmelzbar ist, so kann oft bei Anwendung desselben das Schmelzen nicht über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bewerkstelligt werden, sondern glückt nur bei Anwendung von Kohlenfeuer. Mit günstigem Erfolge wendet man aber zum Schmelzen eine Mengung von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomgewichten an, die leichter schmelzbar als kohlensaures Natron ist.

Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, und das ungelöste Metalloxyd gut ausgewaschen. In der filtrirten Flüssigkeit bestimmt man die Phosphorsäure. Man übersättigt sie zu diesem Zwecke zuerst mit Chlorwasserstoffsäure, setzt dann ein Uebermaafs von Ammoniak hinzu, und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — War die Zersetzung des phosphorsauren Salzes durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig geschehen, so ist alle Phosphorsäure in der Flüssigkeit als ᶜPhosphorsäure enthalten, auch wenn das zu untersuchende Salz ein pyro- oder metaphosphorsaures Salz gewesen ist.

In einigen Fällen enthält, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt worden ist, das gut ausgewaschene Metalloxyd noch eine sehr geringe Menge von Alkali. Dies ist namentlich, wie schon oben S. 515 bemerkt wurde, der Fall, wenn Phosphorsäure vom Chromoxyd durch Schmelzen mit Alkali ge-

trennt wird. Auch wenn phosphorsaures Eisenoxyd mit kohlensaurem Alkali geschmolzen worden ist, enthält das Eisenoxyd Alkali. Die Zersetzung ist hierbei eine ganz vollständige; das ungelöste Eisenoxyd enthält keine Phosphorsäure. Wenn man aber die Menge desselben aus dem Gewichte bestimmen wollte, so würde man, wegen des Alkaligehalts, einen kleinen Ueberschuss erhalten. Man muss diese Oxyde deshalb in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und aus der Auflösung durch Ammoniak fällen, um die richtige Menge zu erhalten.

Phosphorsaures Eisenoxydul und Verbindungen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit phosphorsaurem Eisenoxyd werden durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali ebenfalls vollständig zersetzt. Es oxydirt sich dabei das Eisenoxydul zu Eisenoxyd.

Phosphorsaures Manganoxydul wird ebenfalls durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt. Nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser erhält man einen braunen Rückstand, der viel Manganoxyd enthält. — Nimmt man statt des kohlensauren Natrons kohlensaures Kali, so erfolgt die Bildung des mangansauren Alkali's leichter. Ueberhaupt ist es bei Anwendung von kohlensaurem Natron leichter, nach der Behandlung mit Wasser eine manganfreie Flüssigkeit zu erhalten, als bei Anwendung von kohlensaurem Kali.

Auch beim phosphorsauren Zinkoxyd findet durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali eine vollständige Zersetzung Statt.

Wird phosphorsaures Kupferoxyd mit kohlensaurem Natron geschmolzen, so wird ein Theil des Kupferoxyds zu Oxydul reducirt. Nach Behandlung mit Wasser enthält der unlösliche ausgewaschene Rückstand keine Phosphorsäure, aber in der Flüssigkeit ist eine kleine Menge Kupferoxyd aufgelöst, da dasselbe in einem geringen Maafse in einer Auflösung von kohlensaurem Alkali auflöslich ist (S. 188).

Man kann die Phosphorsäure von allen den Oxyden, welche aus ihren Auflösungen, wenn dazu Weinsteinsäure gesetzt worden ist, durch Alkalien nicht gefällt werden, auf eine ähnliche Weise trennen, wie dies oben S. 399 bei der Arseniksäure gezeigt worden ist. Man löst die phosphorsaure Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf und verfährt im Uebrigen gerade so, wie dies dort ausführlicher beschrieben ist, um die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen. Es ist auch hierbei nothwendig, die Flüssigkeit mit dem Niederschlage nicht zu lange, auch in der Kälte, stehen zu

lassen, weil sonst durch das lange Stehen etwas von demselben aufgelöst werden könnte.

Man muss diese Methode indessen nicht in den Fällen anwenden, wo andere und bessere Methoden der Trennung benutzt werden können. Denn es ist nicht nur die Bestimmung der Metalloxyde in der von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia getrennten Flüssigkeit wegen der Anwesenheit der grofsen Menge von Weinsteinsäure sehr schwer, sondern es fällt auch gewöhnlich mit dem Magnesiasalze eine kleine Menge von dem Metalloxyde, weshalb das gefällte Salz oft nicht von rein weifser Farbe erscheint. In diesem Falle muss die Fällung in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und nach einem Zusatze von etwas Weinsteinsäure von Neuem durch Ammoniak gefällt werden, wodurch ein kleiner Verlust entstehen kann.

Trennung der Phosphorsäure vom Nickeloxyd. — Da das Nickeloxyd sich nicht gut durch Schwefelammonium als Schwefelnickel fällen lässt, so bewirkt man die Trennung desselben von der Phosphorsäure entweder durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, oder vermittelst Salpetersäure und metallischem Quecksilber nach der weiter unten zu beschreibenden Methode.

Trennung der Phosphorsäure von den Oxyden des Urans. — Schmelzt man phosphorsaures Uranoxyd mit kohlensaurem Alkali, so ist das Resultat der Zersetzung nicht zuverlässig, da, besonders wenn man einen bedeutenden Ueberschuss von kohlensaurem Alkali angewandt hat, sich, nach Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, stets etwas Uranoxyd in der Auflösung des kohlensauren und phosphorsauren Alkali's auflöst. Durchs Kochen mit concentrirten Auflösungen von Kalihydrat wird keine vollständige Zersetzung bewirkt. Auch durch Schmelzen mit Baryterdehydrat und Behandlung der geschmolzenen Masse mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, kann man nicht alles Uranoxyd auflösen.

Werther (Journ. für prakt. Chem., Bd. 43, S. 321) bedient sich zur Trennung folgender Methode: Er schmelzt weinsteinsaures Kali-Natron (Seignettesalz) in einem Platintiegel, verkohlt es bei eben hinreichender Hitze ohne Luftzutritt und trägt dann die gewogene Menge der zu untersuchenden Verbindung von Phosphorsäure und Uranoxyd hinein. Es ist nur eine so lange dauernde Erhitzung nöthig, bis die schwarze Masse vollständig geschmolzen ist; dann ist alles Uranoxyd zu Oxydul reducirt, das

im kohlensauren Alkali nicht löslich ist. Wasser zieht dann aus der geschmolzenen Masse nur das phosphorsaure und das überschüssige kohlensaure Alkali aus, und lässt Uranoxydul mit Kohle gemengt ungelöst zurück. Hierbei sind vorzüglich zwei Vorsichtsmaafsregeln zu beobachten, ohne welche Phosphorsäure reducirt und der Platintiegel durchgeschmolzen werden kann. Erstens darf das phosphorsaure Uranoxyd nicht auf dem Boden des Tiegels liegen, und dann erst das weinsteinsaure Doppelsalz eingetragen werden, und zweitens muss die Hitze nicht unnöthiger Weise über die Rothgluht, wobei die Zersetzung stattfindet, verstärkt und nicht zu lange damit angehalten werden. Bisweilen zeigen sich kleine Flämmchen während des Schmelzens im Tiegel; sie rühren aber nur von Kohlenoxydgas her.

Nach Behandlung der Masse mit Wasser wird aus der filtrirten Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. — Das auf dem Filtrum befindliche Uranoxydul wird in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Uranoxyd durch Ammoniak gefällt.

Werther hat sich noch einer anderen Methode der Trennung bedient. Es wurde das phosphorsaure Uranoxyd so lange in Wasserstoffgas stark geglüht, bis die ganze Masse grün geworden war, und dann mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron geschmolzen. Hierbei tritt aber bisweilen, da öfters während des Schmelzens ein Theil des Oxyduls zu Oxyd oxydirt wird, eine nachherige Lösung desselben im kohlensauren Alkali ein.

Einfacher, als nach der Methode von Werther, bei welcher man immer fürchten muss, den Platintiegel zu verderben, kann die Trennung der Phosphorsäure vom Uranoxyd durchs Schmelzen der Verbindung mit einem Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Natron geschehen.

Man wendet die dreifache Menge von beiden Salzen an, und verfährt beim Schmelzen mit denselben Vorsichtsmaafsregeln, die oben S. 515 bei der Trennung der Chromsäure von der Phosphorsäure beschrieben worden sind. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht und zu der Flüssigkeit etwas Chlorammonium gesetzt, weil dadurch das suspendirte Uranoxydul sich besser senkt, und die Flüssigkeit beim Filtriren nicht trübe durchs Filtrum geht. Man wäscht darauf das Uranoxydul mit Wasser aus, in welchem etwas Chlorammonium

aufgelöst ist, wodurch das Aussüfsen leicht und vollkommen bewirkt wird.

Das getrocknete Uranoxydul wird beim Glühen auch in einem bedeckten Tiegel leicht gelb, was einem Gehalt von Alkali zuzuschreiben ist. Wenn man es aber in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas glüht, so kann man es von einem constanten Gewichte erhalten. Da es jedoch Alkali enthält, so muss es in Salpetersäure gelöst werden; das Uranoxyd wird aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt, und mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Glüht man es nach dem Trocknen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, so erhält man weniger Uranoxydul als zuvor, und in der vom Uranoxydul abfiltrirten Flüssigkeit kann man kleine Mengen von Alkali nachweisen.

Die Flüssigkeit, welche vom Uranoxydul getrennt worden, und welche die ganze Menge des phosphorsauren Alkali's und aufserdem noch Cyankalium und kohlensaures Natron enthält, wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, — wobei wegen der entweichenden Cyanwasserstoffsäure, Vorsicht anzuwenden ist — und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Löst man die Verbindung von Uranoxyd und Phosphorsäure in einer Säure auf, und übersättigt die Auflösung mit einer grofsen Menge von kohlensaurem Ammoniak, so löst sich alles Uranoxyd auf. Will man nun aus der Auflösung die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen, so wird eine grofse Menge von kohlensaurer Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen, die oft gar keine Phosphorsäure enthält. Eine Trennung nach dieser Methode ist daher nicht zu erreichen.

Trennung der Phosphorsäure von starken Basen überhaupt. — Bei der quantitativen Untersuchung von phosphorsauren Verbindungen, die mehrere Basen enthalten, Verbindungen, wie sie nicht nur in der Natur, sondern auch vorzüglich in den unorganischen Bestandtheilen organischer Substanzen vorkommen, ist es wünschenswerth, eine Methode anzuwenden, durch welche man die Phosphorsäure so abscheidet, dass sie nicht nur mit grofser Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmt werden kann, sondern dass man nach Abscheidung derselben auch die Basen genau, leicht, und ohne durch das Abscheidungsmittel der Phosphorsäure verunreinigt zu werden, zu untersuchen im Stande ist.

Diesen Zweck erreicht man nicht, wenn man die Mengung

der phosphorsauren Salze mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Alkali schmelzt. Wenn auch nur solche Basen vorhanden waren, die durch kohlensaures Alkali nicht aufgelöst werden, so werden doch durch das Schmelzen nicht alle phosphorsauren Salze vollständig zersetzt, und namentlich werden gerade einige von denen, die am häufigsten bei quantitativen Untersuchungen vorkommen, wie phosphorsaure Kalkerde, nur sehr unvollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt.

Eine früher häufig zu dieser Trennung der Phosphorsäure von starken Basen angewandte Methode, welche der S. 405 beschriebenen, die Arseniksäure quantitativ abzuscheiden, ähnlich ist, besteht in Folgendem: Man löst die phosphorsaure Verbindung in Salpetersäure auf, setzt darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzu, und dampft bis zur Trockniss ab, wodurch die freie Salpetersäure verjagt wird. Aus der trockenen Masse löst Wasser nur das überschüssig hinzugesetzte salpetersaure Bleioxyd, und die früher an Phosphorsäure, jetzt aber an Salpetersäuse gebundene Base auf, während das phosphorsaure Bleioxyd ungelöst zurückbleibt. Man kann jedoch aus dem Gewichte desselben die Menge der Phosphorsäure nicht berechnen, da der Niederschlag ungleich zusammengesetzt sein kann. Man muss daher, und zwar am besten nach einer Methode, die Seite 518 angeführt worden ist, wenigstens die Menge des Bleioxyds in ihm bestimmen. Um die Menge der Base zu finden, muss zuerst das Bleioxyd aus der abfiltrirten Flüssigkeit entfernt werden. — Ist die phosphorsaure Verbindung in Essigsäure auflöslich, so kann die Fällung der Phosphorsäure durch essigsaures Bleioxyd geschehen. Es ist dann das Abdampfen bis zur Trockniss nicht nöthig, weil das phosphorsaure Bleioxyd in Essigsäure unlöslich ist. — Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle dürfen nicht vorhanden sein, weil in diesem Falle das phosphorsaure Bleioxyd Chlorblei enthält, von welchem es durch Auswaschen nicht zu befreien ist.

Diese Methode der Trennung ist, zumal da sie nicht immer genaue Resultate giebt, schon wegen der Umständlichkeit nicht zu empfehlen.

Auch, wenn man die Basen in schwefelsaure Salze verwandelt, und diese von der freien Phosphorsäure durch Alkohol zu trennen sucht, so wird, wie dies weiter unten noch ausführlicher wird erörtert werden, nur bei wenigen phosphorsauren Salzen eine vollkommene Trennung bewirkt.

Folgende Methode, welche bei der Untersuchung der meisten phosphorsauren Salze angewandt werden kann, giebt aber ein eben so sicheres, als schnelles Resultat: Man löst die phosphorsaure Verbindung oder die Mengung mehrerer phosphorsaurer Verbindungen in Salpetersäure auf. Zur Auflösung darf man weder eine zu geringe noch eine zu grofse Menge von Säure anwenden. Man bringt die saure Auflösung in eine kleine Porcellanschale, die aber nicht zu klein sein darf, damit durchs Spritzen nichts verloren gehe, und setzt darauf metallisches destillirtes Quecksilber hinzu, und zwar so viel, dass stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer Theil, von der freien Säure ungelöst bleibt.

Das Ganze wird darauf in einem Wasserbade bis zur völligen Trockniss abgedampft. Riecht die trockene Masse in der Wärme noch nach freier Salpetersäure, so lässt sich diese durch ferneres Erhitzen im Wasserbade nicht vollständig entfernen, was aber eine durchaus nothwendige Bedingung des Gelingens der völligen Trennung ist. Man übergiefst in diesem Falle die trockene Masse mit Wasser, und dampft wiederum im Wasserbade bis zur völligen Trockniss ab. Es ist oft rathsam, das Uebergiefsen mit Wasser und das Abdampfen im Wasserbade noch ein zweites Mal zu wiederholen, oder so oft, bis die trockene Masse in der Wärme des Wasserbades nicht mehr nach Salpetersäure riecht. Uebrigens ist es nicht nothwendig, die trockene Masse mit vielem Wasser zu übergiefsen, man braucht sie nur damit zu befeuchten.

Die erhaltene trockene Masse wird mit kaltem oder heifsem Wasser übergossen, und auf einem möglichst kleinen Filtrum filtrirt; der Rückstand wird mit kaltem oder heifsem Wasser so lange ausgewaschen, bis einige Tropfen der filtrirten Flüssigkeit auf Platinblech verdampft, nach dem Glühen keinen Rückstand hinterlassen. Gewöhnlich bleibt beim Abdampfen ein sehr starker, aus salpetersaurem Quecksilberoxydul bestehender Rückstand, der beim Glühen aber gänzlich verschwindet.

In der abfiltrirten Flüssigkeit sind die mit der Phosphorsäure verbunden gewesenen, nun an Salpetersäure gebundenen Basen nebst vielem aufgelösten salpetersauren Quecksilberoxydul, auch wohl mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd enthalten. Man setzt nun Chlorwasserstoffsäure hinzu. Ist der dadurch entstehende Niederschlag sehr bedeutend, so wird er abfiltrirt und ausgesüfst. Nach dem Glühen hinterlässt das Quecksilberchlo-

rür keinen Rückstand. Ist aber der Niederschlag des Quecksilberchlorürs nur unbedeutend, so kann man unmittelbar zur Flüssigkeit noch Ammoniak setzen. Es bildet sich dann neben einem schwarzen Niederschlag auch ein weifser, der aus Quuecksilberchlorid-Amid besteht. — Diese Methode kann man aber nur anwenden, wenn keine Basen vorhanden sind, die durch Ammoniak gefällt werden; häufig ist daher im Niederschlage Eisenoxyd enthalten. — Der Niederschlag muss rasch und gegen den Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und ausgesüfst werden, damit sich nicht kohlensaure Kalkerde ausscheide, wenn diese Base vorhanden war. Bei Gegenwart von Magnesia ist es gut, zur Flüssigkeit Chlorammonium zu setzen, damit dieselbe nicht durch Ammoniak gefällt werde. — War bei Behandlung der phosphorsauren Verbindung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber die Zersetzung vollständig geschehen, so hinterlässt der durch Ammoniak entstandene oft sehr bedeutende Niederschlag nach dem Glühen nur einige Milligramme Eisenoxyd, wenn dasselbe in der Verbindung enthalten war; bleibt aber ein bedeutender (oft einige Decigramme betragender) Rückstand, so ist bei der Zersetzung nicht die gehörige Aufmerksamkeit beobachtet, und nicht alle freie Salpetersäure abgedampft worden. Es ist auch möglich, dass bei der Auflösung der phosphorsauren Verbindung zu wenig Salpetersäure augewandt worden war, so dass sich zu wenig Quecksilberoxydul bilden konnte, um die Phosphorsäure gänzlich abzuscheiden. Jener Rückstand besteht gewöhnlich aus phosphorsaurer Kalkerde, phosphorsaurer Magnesia und Eisenoxyd.

In jedem Falle ist es gut, den erhaltenen und ausgewaschenen quecksilberhaltigen Niederschlag nicht fortzuwerfen, sondern nach dem Trocknen zu glühen, um den Rückstand einer näheren Prüfung unterwerfen zu können. Besteht er aus phosphorsauren Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden. Besteht er nur aus kohlensaurer Kalkerde oder aus Magnesia, so braucht er nur in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und zu der Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage getrennt worden war, hinzugefügt zu werden.

Weil bisweilen in dem Niederschlage phosphorsaure Erden enthalten sein können, so darf man nach der Fällung mit Ammoniak nicht noch Oxalsäure hinzufügen, in der Absicht, dadurch

alle Kalkerde mit zu fällen, um nach dem Glühen des Niederschlags kohlensaure Kalkerde zu erhalten.

Es versteht sich von selbst, dass das Glühen des Niederschlags unter einem gut ziehenden Rauchfange geschehen muss, damit man nicht durch die Quecksilberdämpfe belästigt werde.

In der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit werden die Basen, die Alkalien, die Kalkerde, die Magnesia und die Metalloxyde nach bekannten Methoden von einander getrennt.

Man kann auch aus der Auflösung der salpetersauren Salze das Quecksilber auf die Weise entfernen, dass man die Lösung in einer Platinschale zur Trockniss abdampft, und den erhaltenen Rückstand in einem Platintiegel glüht. In vielen Fällen ist diese Methode weit einfacher und zweckmäfsiger. Man vermeidet dabei die grofse Menge der ammoniakalischen Salze, die zur Entfernung des Quecksilbers in die Lösung gebracht werden, und deren Verflüchtigung mit vielen Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

Es ist jedoch hierbei zu bemerken, dass, wenn aufser den salpetersauren Erden auch salpetersaure Alkalien zugegen sind, der zur Trockniss gebrachte Rückstand beim Glühen mit kleinen Mengen von festem kohlensauren Ammoniak versetzt werden muss, um die durch Zersetzung der salpetersauren Alkalien entstehenden freien Alkalien in kohlensaure Salze zu verwandeln. Unterlässt man diese Vorsicht, so wird das Platin des Tiegels sehr angegriffen.

Der geglühte Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, und die Basen auf die gewöhnliche Weise von einander getrennt.

Es muss nun noch die Phosphorsäure in dem in Wasser unlöslichen Rückstande bestimmt werden. Dieser enthält aufser dem phosphorsauren Quecksilberoxydul salpetersaures Quecksilberoxydul und metallisches Quecksilber. Durch die Behandlung mit Wasser ist aber aus dem Oxydulsalze eine gewisse Menge Oxydsalz gebildet worden, das durch sehr langes Auswaschen mit heifsem Wasser endlich blofses Oxyd geben kann.

Durch eine lange Erfahrung hat sich folgende Methode, die Phosphorsäure in diesem Rückstande zu bestimmen, als die zweckmäfsigste bewährt: Das Filtrum mit den Quecksilbersalzen wird gut getrocknet, hierauf letztere vom Filtrum in einen Platintiegel geschüttet und darin mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gemengt. Besser noch als reines kohlensaures Natron wendet man ein nach gleichen Atomgewich-

ten bereitetes Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron an, wobei man eine geringere Hitze zum Schmelzen der Masse gebraucht. Man macht darauf in dem Gemenge eine Vertiefung, rollt das Filtrum zu einer kleinen Kugel zusammen, legt dieselbe in die Vertiefung, bedeckt diese mit dem Gemenge, und breitet über das Ganze eine Schicht von kohlensaurem Natron. Der Tiegel wird hierauf einige Zeit hindurch, ungefähr eine halbe Stunde, unter einem Rauchfange mäfsig erhitzt, doch so, dass er nicht zum Glühen kommt und der Inhalt nicht schmilzt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich alles metallische Quecksilber und die Quecksilbersalze, mit Ausnahme des phosphorsauren Quecksilberoxyduls. Man giebt hierauf eine starke Hitze, so stark als man sie durch eine Lampe mit doppeltem Luftzuge und starkem Alkohol erzeugen kann. Da das Volumen der Masse sich schon während des ersten Erhitzens bedeutend vermindert hat, so hat man kein Uebersteigen zu befürchten. Die geschmolzene Masse wird mit heifsem Wasser behandelt; sie löst sich ganz darin auf, wenn man sorgfaltig gearbeitet hat, und kein Eisen in der phosphorsauren Verbindung enthalten war. Man übersättigt die Lösung darauf mit Chlorwasserstoffsäure, und setzt schwefelsaure Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak hinzu, um die Phosphorsäure auf die bekannte Weise zu fällen.

Verfährt man beim Gluhen des Gemenges der Quecksilberoxydsalze mit kohlensaurem Natron nicht gerade auf die beschriebene Weise, so kann man leicht ein fehlerhaftes Resultat erhalten. Ist nämlich das Filtrum mit dem Inhalte vor der Mengung mit kohlensaurem Natron nicht vollkommen getrocknet worden, oder hat man gleich anfangs ein starkes Feuer gegeben, so entsteht ein starkes Schäumen. Während aus dem ganz trockenen Gemenge bei gelinder Erhitzung das salpetersaure Quecksilberoxydul entweicht, ohne auf das kohlensaure Natron zu wirken, findet im feuchten Zustande und bei starkem Erhitzen eine Zersetzung unter starkem Schäumen statt. Das entstehende salpetersaure Alkali zersetzt sich durch die fernere Hitze und greift dann den Platintiegel sehr bedeutend an. Es bildet sich Platinoxyd, und der Tiegel kann einige Centigramme, oft auch einige Decigramme an Gewicht verlieren. Bei der Auflösung in Wasser bleibt ein braunes Pulver ungelöst zurück, das sich auch in Chlorwasserstoffsäure wenig auflöst. Man wäscht es mit reinem Wasser aus, wenn kein Eisenoxyd in der zu untersuchenden Verbindung gewesen ist.

Glüht man die Quecksilbersalze für sich in einem Platintiegel, ohne sie mit kohlensaurem Natron zu mengen, so bleibt nach dem Glühen ein Glas von Phosphorsäure zurück, das merkwürdiger Weise immer Quecksilber enthält, wenn man den Tiegel auch einer sehr starken Hitze ausgesetzt hat.

Bei Befolgung dieser Methode der Bestimmung der Phosphorsäure muss man besonders folgende Vorsichtsmaafsregeln nicht versäumen. Man muss zu der salpetersauren Auflösung der phosphorsauren Verbindung so viel metallisches Quecksilber hinzugefügt haben, dass in der abgedampften trockenen Masse noch deutlich eine nicht unbedeutende Menge von Quecksilberkugeln wahrzunehmen ist. Bemerkt man dieselben nicht, so muss man Quecksilber und Wasser zur trockenen Masse setzen, und von neuem im Wasserbade abdampfen. Zum Abdampfen darf man sich — und dies ist zum Gelingen des Versuchs unbedingt nothwendig — nur des Wasserbades und nie des freien Feuers bedienen. In letzterem Falle hat man die Regulirung der Temperatur nicht vollkommmen in seiner Gewalt, und wenn auch nur kurze Zeit die Wärme höher als die des kochenden Wassers gewesen ist, so kann sich eine gewisse Menge der salpetersauren Basen zersetzt und etwas Salpetersäure verloren haben. Das basische salpetersaure Salz oder das Oxyd kann dann bei der Behandlung mit Wasser mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul ungelöst zurückbleiben. Bei der Temperatur des kochenden Wassers zersetzen sich aber die salpetersauren Salze, welche starke Basen enthalten, nicht.

Nach der beschriebenen Methode können alle phosphorsauren Verbindungen vollkommen so zerlegt werden, dass man alle Basen frei von jeder Spur von Phosphorsäure auf der einen Seite erhält, während man andererseits die Phosphorsäure frei von jeder Spur der mit ihr verbunden gewesenen Basen gewinnt, was nach keiner anderen Methode möglich ist. Alle Basen bilden mit der Salpetersäure auflösliche neutrale Salze, und können daher vollkommen von dem unlöslichen phosphorsauren Quecksilberoxydul durch Wasser geschieden werden. Die Methode hat ferner noch den grofsen Vortheil, dass die Verbindungen von jedweder Modification der Phosphorsäure nach derselben untersucht werden können, da durch die Auflösung der phosphorsauren Verbindung in Salpetersäure und durch das Abdampfen der salpetersauren Auflösung alle Modificationen der Säure in °Phosphorsäure verwandelt werden.

Nur die ganz schwachen Basen müssen, wenn sie mit Phosphorsäure verbunden sind, einer modificirten Behandlung unterworfen werden. Es sind in dieser Hinsicht besonders phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde zu berücksichtigen. Werden die Basen dieser Verbindungen mit Salpetersäure verbunden, so können die entstehenden salpetersauren Salze nicht im Wasserbade abgedampft werden, ohne einen Theil ihrer Säure zu verlieren, und zum gröfsten Theile unlöslich in Wasser zu werden.

Die Modification, welche die Methode bei Anwendung von Eisen erleiden muss, ist keine bedeutende; bei Gegenwart von Thonerde würde sie freilich bedeutender sein.

Wenn man die phosphorsauren Verbindungen, in denen Eisen enthalten ist, mit Salpetersäure und Quecksilber abgedampft hat, so bleibt bei Behandlung des trockenen Rückstandes mit Wasser der gröfste Theil des Eisenoxyds ungelöst mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul gemengt, und nur ein kleiner Theil löst sich mit den salpetersauren Basen auf. Man filtrirt und wäscht auf die gewöhnliche Weise aus, bestimmt in der Auflösung das Eisenoxyd mit den anderen Basen, und schmelzt das Ungelöste mit kohlensaurem Natron. Bei Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser bleibt Eisenoxyd, das ganz frei von Phosphorsäure ist, ungelöst zurück, während sich die ganze Menge der Phosphorsäure in Verbindung mit Natron auflöst.

Ist das Schmelzen mit kohlensaurem Natron unter den oben beschriebenen Vorsichtsmaafsregeln geschehen, so löst sich das erhaltene Eisenoxyd ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auf, und kann aus der Auflösung durch Ammoniak gefällt werden. Bisweilen aber, wenn man bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron unvorsichtiger Weise im Anfange zu stark erhitzt hat, bleibt ein rothbraunes Pulver ungelöst zurück, das der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure auch nach langer Digestion widersteht und aus Platinoxyd besteht. Ein kleiner Theil ist indessen mit dem Eisenoxyd in der Säure aufgelöst worden. Das Eisenoxyd kann aber, ungeachtet der Gegenwart des Platins, doch genau durch Ammoniak gefällt werden, ohne dass der Niederschlag platinhaltig wird; man muss nur zur Fällung eine etwas grofse Menge von Ammoniak anwenden. Der Niederschlag ist dann von rein dunkelbrauner Farbe und alles Ammoniumplatinchlorid ist im überschüssigen Ammoniak aufgelöst geblieben; die

vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos, und giebt mit Schwefelammonium einen blutrothen Niederschlag, der in einem grofsen Ueberschuss von Schwefelammonium auflöslich ist.

Bei Gegenwart von phosphorsaurer Thonerde wird die Untersuchung verwickelter, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Trennung der Phosphorsäure von der Yttererde. — Die Phosphorsäure bildet mit mehreren Erden Verbindungen, die reinen Erden so ähnlich sind, dass selbst die ausgezeichnetsten Chemiker bei quantitativen Untersuchungen oft einen sehr bedeutenden Gehalt an Phosphorsäure ganz übersehen haben. Dies findet namentlich bei der Verbindung der Phosphorsäure mit der Yttererde und der Thonerde statt.

Die Phosphorsäure bildet mit der Yttererde eine Verbindung, die in der Natur vorkommt. Um beide von einander zu trennen, hat Berzelius (Pogg. Ann., Bd. 3, S. 204) die Verbindung mit kohlensaurem Natron geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt. Es scheint hierbei aber keine vollständige Trennung statt gefunden zu haben, indem die im Wasser unlösliche Masse aufser Yttererde und etwas Eisenoxyd auch noch Phosphorsäure enthielt. Andererseits ist es auch möglich, dass durch das kohlensaure Alkali etwas Yttererde aufgelöst wird. In jedem Falle giebt gewiss die oben beschriebene Methode vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers weit genauere Resultate.

Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde. — Diese Trennung ist besonders schwierig, da die phosphorsaure Thonerde sich gegen eine Auflösung von Kalihydrat und gegen andere Reagentien fast eben so verhält, wie reine Thonerde. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali kann die Phosphorsäure von der Thonerde nicht getrennt werden; die geschmolzene Masse kann sich oft ganz im Wasser auflösen.

Die einfachste von Otto vorgeschlagene Methode der Trennung ist folgende: Man löst die Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf, setzt darauf so viel Weinsteinsäure hinzu, dass bei nachheriger Uebersättigung mit Ammoniak keine Fällung entsteht, und fügt dann schwefelsaure Magnesia und Chlorammonium zu der Lösung. Nachdem man die Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia einige Stunden sich hat setzen lassen, wird sie filtrirt und auf gewöhnliche Weise mit ammoniakhaltigem Wasser ausgesüfst. Die geglühte phos-

phorsaure Magnesia enthält eine Spur von Thonerde. Bei genauen Analysen thut man daher wohl, sie in einer Säure aufzulösen, und nach dem Zusetzen von Weinsteinsäure sie noch einmal als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen.

Schwierig ist aber in diesem Falle die genaue Bestimmung der Thonerde. Man muss zu diesem Zwecke die von der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia abfiltrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss abdampfen, und den trockenen Rückstand beim Zutritt der Luft glühen, um die darin enthaltene Weinsteinsäure zu zerstören. Die gewöhnlich immer noch kohlenhaltige geglühte Masse wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die geringe Menge der ungelösten Kohle entweder beim Zutritt der Luft verbrannt, oder mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali geschmolzen, um die in der Kohle enthaltene Thonerde zu erhalten. Da indessen die geglühte Thonerde oft sehr schwer in Chlorwasserstoffsäure löslich ist, so ist es in vielen Fällen besser, die an der Luft geglühte, noch etwas kohlenhaltige Masse in einem Platintiegel mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu schmelzen, wobei die Kohle oxydirt wird. Die geschmolzene Masse löst sich in Wasser vollständig; in der Auflösung wird die Thonerde von der Magnesia getrennt und ihrer Menge nach bestimmt.

Die frühere, von Berzelius (Annal. de Chim. et de Phys. Bd. 12, S. 25) vorgeschlagene Methode der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde ist folgende: Die fein gepulverte und gewogene Verbindung wird mit höchst feiner, reiner Kieselsäure und mit kohlensaurem Natron gemengt, und in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang der Rothgluth ausgesetzt. Besteht die zu untersuchende Verbindung vorzüglich nur aus Phosphorsäure und Thonerde, so nimmt man zu zwei Gewichtstheilen derselben 1½ Theile Kieselsäure und 6 Theile kohlensaures Natron. Die Kieselsäure, die man bei der Analyse kieselsaurer Substanzen erhalten hat, passt hierzu am besten; in Ermangelung derselben kann man jedoch auch fein geschlämmten Bergkrystall nehmen. Das Ganze, wenn man die Substanzen in dem oben angeführten Verhältnisse genommen hat, schmilzt nicht, sondern sintert nur zusammen, es ist aber nichts desto weniger eine vollständige Zersetzung erfolgt. Die geglühte Masse digerirt man mit Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, und süfst es mit Wasser aus. In der Auflösung befindet sich die ganze Menge der Phosphorsäure als phosphorsaures Natron und das überschüssig hinzugesetzte kohlensaure Natron. Der Rück-

stand besteht aus Kieselsäure, verbunden mit Thonerde und Natron. Eine kleine Quantität von kieselsaurem Natron hat sich indessen aufgelöst; um diese zu fällen, setzt man zur Auflösung etwas kohlensaures Ammoniak und digerirt sie damit. Den dadurch erhaltenen kleinen Niederschlag vereinigt man mit der durch Wasser nicht gelösten Masse. Doch ist es besser, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure zu übersättigen und abzudampfen, wodurch die Kieselsäure vollkommen unlöslich wird. Wenn das Abdampfen zuletzt im Wasserbade geschieht, so kann man überzeugt sein, dass sich keine Phosphorsäure verflüchtigt hat. Man übergiefst den nicht ganz trocken gewordenen Rückstand mit Wasser, filtrirt die ungelöst gebliebene Kieselsäure, übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt in ihr die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die ungelöst gebliebene Masse übergiefst man mit Chlorwasserstoffsäure und dampft das Ganze in einer Platinschale oder Porcellanschale bis zur vollkommenen Trockniss ab, wodurch die Kieselsäure unlöslich wird. Die trockene Masse befeuchtet man gleichförmig mit etwas Chlorwasserstoffsäure, und übergiefst sie nach einiger Zeit mit Wasser. Es bleibt dann die ganze Menge der angewandten Kieselsäure ungelöst zurück; die Thonerde aber hat sich aufgelöst und wird aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch kohlensaures Ammoniak oder Schwefelammonium gefallt. Sind noch andere Basen zugegen, so haben sich diese neben der Thonerde aufgelöst.

Fuchs (Schweigger's Jahrb. Bd. 24, S. 127) hat sich einer ähnlichen Methode der Trennung bedient. Er löst die gewogene Verbindung in einer Auflösung von Kalihydrat auf, und setzt kieselsaures Kali (sogenannte Kieselfeuchtigkeit hinzu). Es bildet sich dadurch eine dicke schleimige Masse, die man mit Wasser verdünnt und darauf bis zum Sieden erhitzt. Dann setzt sich ein starker Niederschlag ab, welcher aus kieselsaurem Thonerde-Kali besteht. Dieser Niederschlag wird mit Chlorwasserstoffsaure behandelt, die entstandene Gallerte, welche aus Kieselsäure besteht, wird bis zur Trockniss abgedampft, und die Kieselsäure endlich auf die Weise abgeschieden, wie bei der Methode von Berzelius. Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Thonerde. — Die von dem kieselsauren Thonerde-Kali abfiltrirte Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, die in der Verbindung enthalten war.

Es ist schon oben S. 532 bemerkt worden, dass wenn in einer Mengung phosphorsaurer Salze auch phosphorsaure Thonerde enthalten ist, man in derselben die Phosphorsäure von den Basen nicht vermittelst Salpetersäure und metallischem Quecksilber trennen kann. Die salpetersaure Thonerde wird, wie das salpetersaure Eisenoxyd, schon durch die Hitze des Wasserbades, nur etwas schwerer, zersetzt. Wenn phosphorsaure Thonerde nach der oben S. 527 beschriebenen Methode mit Salpetersäure und Quecksilber behandelt und der trockene Rückstand mit Wasser ausgezogen wird, so läuft die Flüssigkeit fortwährend trübe durchs Filtrum, und wenn sie auch durch öfteres Filtriren geklärt wird, so erhält man doch weit weniger Thonerde, als man eigentlich erhalten sollte, indem eine bedeutende Menge derselben bei dem phosphorsauren Quecksilberoxydul bleibt. Wenn man dasselbe dann auf die S. 530 beschriebene Weise mit kohlensaurem Natron schmelzt, so wird, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird, auch die Thonerde aufgelöst. In diesem Falle muss man dieselbe vermittelst Weinsteinsäure zu trennen suchen, oder man glüht, was wohl besser ist, das thonerdehaltige phosphorsaure Quecksilberoxydul mit kohlensaurem Natron und einem Zusatze von Kieselsäure, und behandelt die geglühte Masse auf die oben angeführte Art.

Fresenius (Journ. für prakt. Chem., Bd. 45, S. 264) hat folgende Trennung der Thonerde von der Phosphorsäure vorgeschlagen: Man fällt die saure Auflösung durch Ammoniak, wobei man einen grofsen Ueberschuss desselben vermeidet, und fügt Chlorbaryum hinzu, so lange als noch ein Niederschlag entsteht. Nach einigem Digeriren wird filtrirt. Der Niederschlag enthält alle Thonerde und alle Phosphorsäure, letztere theils an Thonerde, theils an Baryterde gebunden; er wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen, und in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst. Man sättigt die Lösung mit kohlensaurer Baryterde in der Wärme, fügt Kali- oder Natronhydratauflösung im Ueberschuss hinzu, erwärmt damit, fällt die etwa in der Auflösung befindliche Baryterde durch kohlensaures Natron und filtrirt. Man hat jetzt alle Thonerde in der Lösung, und alle Phosphorsäure im Niederschlage. Man löst letzteren in Chlorwasserstoffsäure, fällt die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure und schlägt in der filtrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder.

Trennung der Phosphorsäure von der Talkerde.

— Durchs Schmelzen mit kohlensaurem Natron wird die phosphorsaure Magnesia nur unvollkommen zersetzt. Es gehört die sechsfache Menge von kohlensaurem Alkali dazu, um die Masse zum Schmelzen zu bringen, aber immer bleiben zwei bis drei Procent der phosphorsauren Magnesia unzersetzt. Nach Heintz findet jedoch eine vollständige Zerlegung statt, wenn man sich beim Schmelzen eines Gebläses bedient.

Wendet man zur Zerlegung der phosphorsauren Magnesia eine Mengung von kohlensaurem Natron und Kali aus gleichen Atomgewichten beider zusammengesetzt an, so schmilzt das Gemenge aufserordentlich leicht, und die Zersetzung ist, nach Weber, ganz vollständig.

Die beste Methode, die phosphorsaure Magnesia zu zerlegen, ist unstreitig die vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers. Sie giebt ein sehr genaues Resultat.

Ist die phosphorsaure Magnesia in einer Auflösung, so kann sie auch durch kohlensaure Baryterde vollständig zerlegt werden. Man setzt einen Ueberschuss von letzterer hinzu, und lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit in Berührung; man filtrirt darauf und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Magnesia; er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure abgeschieden, worauf die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden kann.

Die vom Niederschlage getrennte und durch Schwefelsäure von der Baryterde befreite Flüssigkeit enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, welche ebenfalls als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen werden kann.

Diese Methode giebt ein genaues Resultat, was eigentlich nicht vorauszusehen war, da reine Phosphorsäure nicht vollständig aus ihrer wässerigen Auflösung durch kohlensaure Baryterde gefällt werden kann. — Die Methode ist übrigens zwar nicht der vermittelst Salpetersäure und Quecksilber vorzuziehen, kann aber bisweilen mit Vortheil angewandt werden, wenn die phosphorsaure Magnesia in Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure aufgelöst ist, in welchem Falle jene Methode nicht gewählt werden darf.

Trennung der Phosphorsäure von der Kalkerde, der Strontianerde und der Baryterde. — Die Trennung der Phosphorsäure von diesen Erden ist mit keinen Schwierigkeiten verbunden und giebt sehr genaue Resultate. Man löst

eine gewogene Menge der Verbindung in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure auf. Wenn die Phosphorsäure nur mit Baryterde verbunden ist, verdünnt man die saure Auflösung mit Wasser, und fällt aus ihr durch hinzugesetzte Schwefelsäure die Baryterde; aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man dann den Gehalt an Baryterde. Die Menge der Phosphorsäure ergiebt sich auf diese Weise aus dem Verluste. Man kann die Phosphorsäure aber auch in der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit leicht als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen.

Wenn hingegen die Phosphorsäure mit Strontianerde oder Kalkerde verbunden ist, so setzt man zu der chlorwasserstoffsauren Auflösung Spiritus, und fällt dann durch Schwefelsäure die Erden als schwefelsaure Salze. Diese sind in Spiritus ganz unauflöslich, und werden daher vollkommen aus der Auflösung gefällt; man süfst sie noch mit Spiritus aus und glüht sie dann. Nach dem Glühen bestimmt man das Gewicht derselben, woraus man dann den Gehalt an Strontianerde oder Kalkerde berechnet. — In der abfiltrirten Flüssigkeit kann man nach Abdampfung des Spiritus bei sehr gelinder Wärme die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen.

Sind die phosphorsauren alkalischen Erden in einer Säure aufgelöst, so pflegt man sie oft aus dieser Auflösung durch Ammoniak zu fällen. Man muss aber den erhaltenen Niederschlag, nachdem man sein Gewicht bestimmt hat, auf die so eben angeführte Weise untersuchen, da er verschieden zusammengesetzt sein, und aus Mengungen verschiedener phosphorsaurer Salze bestehen kann.

Bei manchen Untersuchungen von complicirt zusammengesetzten Verbindungen kann man es oft nicht vermeiden, die Phosphorsäure als phosphorsaure Kalkerde oder Baryterde zu fällen. Es ist diese Methode aber immer mit einem kleineren oder gröfseren Verluste verknüpft, da die Verbindungen der alkalischen Erden mit der Phosphorsäure, wie dies schon oben S. 509 auseinander gesetzt worden ist, in Auflösungen ammoniakalischer Salze nicht vollständig unlöslich sind. Setzt man daher zu den von den gefällten phosphorsauren Erden abfiltrirten Flüssigkeiten etwas schwefelsaure Magnesia und Chlorammonium, so erhält man eine gröfsere oder geringere Fällung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Es ist übrigens hierbei zu bemerken, dass die angeführten

Verbindungen, nur wenn sie Phosphorsäure enthalten, auf die beschriebene Weise behandelt werden können.

Nach der oben S. 527 angeführten Methode vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers können die Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden vortrefflich analysirt werden.

Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien. — Die Methode, deren man sich bisher ziemlich allgemein zu dieser Trennung bediente, ist die, dass man eine gewogene Menge des phosphorsauren Salzes in Wasser auflöst, und zur Auflösung einen Ueberschuss einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd hinzufügt. Die Phosphorsäure wird dadurch als phosphorsaures Bleioxyd gänzlich gefällt, selbst wenn die zu analysirende Verbindung eine saure gewesen ist, da das Bleioxydsalz in Essigsäure unlöslich ist. Es ist indessen doch anzurathen, in diesem Falle etwas Ammoniak hinzuzusetzen. Nach dem Erwärmen des Ganzen wird der Niederschlag abfiltrirt. Aus den oben Seite 526 angeführten Gründen kann man nicht unmittelbar aus dem Gewichte des phosphorsauren Bleioxyds die Menge der Phosphorsäure berechnen; man muss in ihm auf die S. 518 beschriebene Weise die Menge des Bleioxyds bestimmen. — Aus der vom phosphorsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit könnte man das überschüssig hinzugesetzte Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei fällen; es ist indessen besser, wenigstens mit weniger Umständen verknüpft, zu der Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak mit etwas freiem Ammoniak zu setzen, und darauf das Ganze zu erwärmen; das überschüssig zugesetzte Bleioxyd wird dann als kohlensaures Bleioxyd gefällt. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit dampft man bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand. Man bestimmt aus dem Gewichte des erhaltenen kohlensauren Salzes die Menge des Alkali's. Wenn dies nicht mit großer Genauigkeit geschehen kann, wie z. B beim kohlensauren Kali, so behandelt man das Salz mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, und berechnet aus dem Gewichte des schwefelsauren Salzes oder des Chlormetalls den Alkaligehalt der phosphorsauren Verbindung.

Eine bessere Methode ist unstreitig die, die Verbindung mit Salpetersäure zu versetzen, oder wenn man eine Auflösung des phosphorsauren Salzes hat, zu derselben Salpetersäure und darauf metallisches Quecksilber hinzuzufügen, und so zu verfahren, wie es oben S. 527 ausführlich beschrieben ist.

Die Verbindungen des Lithions mit der Phosphorsäure sind besonders bequem nach dieser Methode zu untersuchen, da sie zum Theil in Wasser sehr schwer löslich sind.

Auch die in Wasser unlöslichen Verbindungen der phosphorsauren Alkalien mit der phosphorsauren Kalkerde und der phosphorsauren Magnesia werden am besten analysirt, wenn man sie in Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit metallischem Quecksilber behandelt.

Trennung der Phosphorsäure von sämmtlichen Basen. — Es wäre sehr wünschenswerth, eine Methode zu haben, die Phosphorsäure auf eine ähnliche Weise wie die Schwefelsäure und die Chlorwasserstoffsäure von sämmtlichen Basen trennen zu können, so dass man letztere nicht verunreinigt von dem Abscheidungsmittel der Phosphorsäure untersuchen und von einander trennen kann.

Keine von allen Methoden, die im Vorhergehenden erörtert worden sind, entspricht aber diesem Zwecke vollkommen. Am meisten noch erreicht man denselben, wenn man sich der S. 527 beschriebenen Methode, die phosphorsauren Verbindungen vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers zu zerlegen, bedient, da man durch diese die Phosphorsäure wenigstens von den meisten und wichtigsten Basen zu trennen im Stande ist, und nur die Trennung der schwachen Basen von der Phosphorsäure nach dieser Methode nicht gelingt.

Da die meisten Basen im schwefelsauren Zustande in starkem Alkohol nicht löslich sind, so könnte man meinen, dass man die phosphorsauren Verbindungen auf eine ähnliche Weise analysiren könnte, wie man phosphorsaure Kalkerde vermittelst Schwefelsäure und Alkohol zerlegen kann, wenn man letzteren nur von starker Concentration anwenden würde. Allein viele mit Genauigkeit angestellte Versuche haben gezeigt, dass, man mag die phosphorsauren Salze mit Schwefelsäure und Alkohol, ja selbst mit einem Zusatze von Aether behandeln wie man will, man nie die richtige Menge der schwefelsauren Base erhält, die man eigentlich erhalten sollte. Die Versuche wurden besonders mit phosphorsaurer Magnesia und phosphorsaurem Natron angestellt, und es wurden bei aller Vorsicht höchstens nur 96 Procent, oft auch weniger von der Base, die in den angewandten phosphorsauren Salzen enthalten war, als schwefelsaures Salz erhalten.

Rammelsberg hat, um die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen, die Verbindung mit Schwefelsäure zersetzt, sodann schwefelsaures Kali hinzugefügt, und durch Alkohol den Alaun von der freien Phosphorsäure geschieden. Wenn man diese Methode mit der Veränderung anwendet, statt des schwefelsauren Kali's schwefelsaures Ammoniumoxyd hinzuzusetzen, so bekommt man bei der Analyse einiger phosphorsaurer Verbindungen ein gutes Resultat.

Aber namentlich wenn phosphorsaure Thonerde und phosphorsaures Eisenoxyd auf irgend eine Weise mit Schwefelsäure, schwefelsaurem Ammoniak und Alkohol behandelt werden, so erhält man nie ganz genaue Resultate. Die ungelöste schwefelsaure Thonerde und das schwefelsaure Eisenoxyd enthalten stets noch Spuren von Phosphorsäure, selbst wenn sehr starker Alkohol mit einem bedeutenden Zusatze von Aether angewandt wird.

Dagegen kann phosphorsaure Magnesia auf diese Weise vollkommen zerlegt werden. Die phosphorsaure Magnesia wird zu dem Ende mit concentrirter Schwefelsäure bei ganz gelinder Temperatur erhitzt, darauf eine ihr gleiche Menge von schwefelsaurem Ammoniak hinzugesetzt, und wiederum sehr gelinde erwärmt, bis die Masse eine klare Flüssigkeit bildet, die zu einem dicken Syrup erkaltet. Dieser wird in der geringsten Menge Wasser durch gelindes Erwärmen gelöst und die klare Flüssigkeit in eine grofse Menge von Alkohol von 90 Procent gegossen. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, fügt man Aether hinzu, wodurch aber gewöhnlich nur noch eine geringe Trübung entsteht. Nach 12stündigem Stehen wird der Niederschlag filtrirt und mit ätherhaltigem Alkohol ausgewaschen. Er löst sich vollkommen in Wasser auf; die Lösung giebt mit Chlorammonium und Ammoniak nicht die geringste Trübung. Durch Hinzufügung von phosphorsaurem Natron erhält man phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, die nach dem Glühen eben so viel phosphorsaure Magnesia giebt, als man angewandt hat.

Es ist hierbei aber zu bemerken, dass man genau so verfahren muss wie angegeben worden ist. Uebergiefst man das mit concentrirter Schwefelsäure behandelte phosphorsaure Salz nach dem Erkalten unmittelbar mit Alkohol, ohne es vorher in möglichst wenigem Wasser aufzulösen, so erhält man eine harte Masse, die sich nicht gut zertheilen lässt. Wenn man darauf das Ungelöste, und mit ätherhaltigem Alkohol Ausgewaschene in

Wasser auflösen will, so bleibt etwas ungelöst, das aus phosphorsaurer Magnesia besteht. — Man muss ferner den in Alkohol unlöslichen Rückstand recht lange mit ätherhaltigem Alkohol auswaschen, und zwar so lange, bis einige Tropfen der abfiltrirten waschenden Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keine schwarzen Ringe hinterlassen, die zwar beim Glühen verschwinden, die aber von Phosphorsäure herrühren, durch deren Einwirkung auf Alkohol bei erhöhter Temperatur jene Schwärzung entsteht. Versäumt man diese Vorsicht, so giebt die wässerige Auflösung des in Alkohol unlöslichen Rückstandes, mit Chlorammonium und Ammoniak versetzt, einen gröfseren oder geringeren Niederschlag, oder wenigstens eine Trübung.

Aller Vorsicht ungeachtet lässt sich aber die Menge der Phosphorsäure nach dieser Methode doch nicht mit Genauigkeit bestimmen. Denn wenn auch beim Erhitzen der phosphorsauren Magnesia mit Schwefelsäure die gelindeste Hitze angewandt wird, so verflüchtigt sich doch immer etwas Phosphorsäure; und wenn man die alkoholische Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt, so erhält man einen ziemlich bedeutenden Verlust.

Von allen phosphorsauren Salzen ist es indessen aufser den oben S. 518 u. 537 erwähnten nur die phosphorsaure Magnesia, die sich auf die eben beschriebene Weise zerlegen lässt. Bei der Untersuchung der phosphorsauren Alkalien erhält man nach dieser Methode unrichtige Resultate.

Vielfältige und genaue Versuche mit mannigfaltig zusammengesetzten phosphorsauren Salzen, um durch Verbindung dieser Methode mit anderen, die Phosphorsäure von den Basen zu trennen, haben sämmtlich ungünstige Resultate gegeben, so dass diese Trennung allein vermittelst Salpetersäure und metallischen Quecksilbers genügend zu bewirken ist.

Es muss hier noch die Methode erwähnt werden, welche Schulze (Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 21, S. 387.) vorgeschlagen hat, um die Verbindungen der Phosphorsäure mit Eisenoxyd, Thonerde und Bleioxyd von anderen phosphorsauren Salzen vermittelst Essigsäure zu trennen. In dieser sind jene Verbindungen unlöslich, während sich die übrigen im Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze in freier Essigsäure auflösen. Aus einer Auflösung von phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia in Essigsäure kann daher durch Zusetzen einer hinreichenden Menge einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder essigsau-

rer Thonerde die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde vollständig gefällt werden. Schulze empfiehlt diese Methode besonders bei Untersuchung von Ackererden und Mergelarten. In dem mit Chlorwasserstoffsäure bereiteten sauren Auszug der Ackererden hat man gewöhnlich weit mehr Eisenoxyd und Thonerde, als der Quantität der Phosphorsäure entspricht. Wenn man daher den sauren Auszug, nachdem alles Eisenoxydul in demselben zu Eisenoxyd oxydirt worden ist, mit Ammoniak übersättigt, und dadurch die phosphorsauren Verbindungen nebst Eisenoxyd und Thonerde gefällt hat, so wird durch nachheriges Zusetzen von Essigsäure und nach Erwärmung des Ganzen sämmtliche Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden, ungelöst bleiben, während alles Uebrige sich auflöst.

Diese Methode muss indessen mit Vorsicht angewendet werden, da nicht alle Verbindungen der Phosphorsäure mit der Kalkerde in Essigsäure auflöslich sind. Sie kann ferner nicht angewandt werden, wenn eine grofse Menge von Eisenoxyd und nur wenig Phosphorsäure vorhanden ist, da das phosphorsaure Eisenoxyd in einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd auflöslich ist. Fresenius (Journ. fur prakt. Chemie, Bd. 45, S. 259.) hat daher diese Methode auf folgende Weise verändert. Man erhitzt die saure Lösung von vielem Eisenoxyd mit wenig Phosphorsäure bis zum Kochen, setzt dann eine Lösung von schweflichtsaurem Natron hinzu, bis die Farbe hellgrün geworden ist, und bis etwas kohlensaures Natron einen weifsen Niederschlag hervorbringt, kocht sodann bis der Geruch nach schweflichter Säure verschwunden ist, neutralisirt einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlensaurem Natron, setzt einige Tropfen Chlorwasser hinzu und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss. Die kleine Menge des Chlorwassers oxydirt eine geringe Menge des Eisenoxyduls zu Oxyd, das mit der Phosphorsäure verbunden sich ausscheidet, da es in einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxydul nicht löslich ist. Man setzt darauf tropfenweise mehr Chlorwasser hinzu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. Sie ist dann trübe. Man kocht, bis sie klar geworden ist, was rasch erfolgt, filtrirt heifs ab, und wäscht mit heifsem Wasser aus. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd, gemengt mit einer nur kleinen Menge von basisch-essigsaurem Eisenoxyd. Man löst den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, und trennt das

Eisenoxyd von der Phosphorsäure durch Ammoniak und Schwefelammonium.

Bestimmung der phosphorichten und unterphosphorichten Säure. — Sind dieselben in einer Auflösung, die sonst keine feuerbeständigen Substanzen enthält, so können diese Säuren auf eine ähnliche Weise, wie die Phosphorsäure vermittelst einer gewogenen Quantität von Bleioxyd ihrer Menge nach bestimmt werden (S. 505). Man fügt zur Auflösung aufser dem Bleioxyd noch Salpetersäure hinzu, um die Säuren zu Phosphorsäure zu oxydiren, dampft in einer Platinschale bis zur Trockniss ab, und erhitzt in derselben den trockenen Rückstand stark; dann erst bringt man denselben in einen kleinen Platintiegel, spült die Platinschale gut aus, verdampft im Platintiegel bis zur Trockniss, glüht den Rückstand und wägt ihn. Er enthält Bleioxyd und Phosphorsäure; aus der Menge der letzteren berechnet man die der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure.

Diese beiden Säuren werden vorzüglich erst durch das entstandene salpetersaure Bleioxyd beim starken Erhitzen vollständig oxydirt. Man muss dabei vorsichtig sein. Die Masse bläht sich auf, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden kann. Es ist daher besser, diese Oxydation in der Platinschale und nicht in dem kleinen Platintiegel vorzunehmen.

In der Auflösung dürfen, aufser Salpetersäure, nicht die S. 505 angeführten Säuren enthalten sein. Sind diese aber, namentlich Chlorwasserstoffsäure, vorhanden, so muss die Oxydation in der Auflösung vermittelst chlorsauren Kali's und Chlorwasserstoffsäure bewerkstelligt werden. Man erhitzt damit das Ganze, und fällt endlich die entstandene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die Salze der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure werden durch Oxydation mit Salpetersäure in phosphorsaure Salze verwandelt, wenn man jene Salze untersuchen und die Menge der Säuren in ihnen bestimmen will. Man übergiefst eine abgewogene Menge derselben in einer Platinschale mit reiner Salpetersäure, dampft alles bis zur Trockniss ab, erhitzt stark in der Platinschale, bringt den Inhalt in einen kleinen Platintiegel, spült die Schale gut aus, dampft im Tiegel bis zur Trockniss ab und glüht die trockene Masse.

Man erhält auf diese Weise aus den neutralen phosphorichtsauren Salzen pyrophosphorsaure Salze; aus den unterphos-

phorichtsauren Salzen hingegen metaphosphorsaure Verbindungen. Die Salze beider Säuren enthalten Wasser, das durch blofses Erhitzen nicht aus ihnen ausgetrieben werden kann, ohne die Salze vollständig dadurch zu zerstören. Die Quantität dieses Wassers ergiebt sich aus der Vergleichung des Gewichts der durch Oxydation erhaltenen phosphorsauren Verbindung mit dem Gewichte des angewandten phosphorichtsauren oder unterphosphorichtsauren Salzes. Zur genaueren Feststellung des Resultats kann man noch die Zusammensetzung des phosphorsauren Salzes untersuchen.

Die Verbindungen der phosphorichten Säure mit Alkalien sind alle in Wasser auflöslich; die Verbindungen derselben mit den anderen Basen sind theils sehr schwerlöslich oder unlöslich in Wasser, lösen sich aber in Säuren auf. In diesen Auflösungen kann man die metallischen Basen durch Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelammonium oder durch andere Reagentien wie in den Auflösungen der phosphorsauren Salze fällen.

Da die unterphosphorichtsauren Salze alle in Wasser auflöslich sind, so können die Basen aus den Auflösungen derselben nach den gewöhnlichen Methoden gefällt und quantitativ bestimmt werden. Ist die unterphosphorichte Säure mit Metalloxyden vereinigt, so kann man diese auch durch Alkalien niederschlagen, wenn sie sich dadurch fällen lassen. Sind Erden mit ihr verbunden, so werden auch diese vollständig durch Reagentien nach Methoden gefällt, die in den früheren Abschnitten dieses Theils beschrieben sind. Die unterphosphorichte Säure theilt nicht die Eigenschaft der Phosphorsäure, die vollständige Fällung von unlöslichen Basen vermittelst der Alkalien zu verhindern.

Wenn ein unterphosphorichtsaures Salz durch Oxydation mit Salpetersäure in ein metaphosphorsaures Salz verwandelt worden ist, so kann dieses Salz durch verdünnte Säuren aufgelöst werden; es bilden sich nicht die in Wasser und Säuren unlöslichen metaphosphorsauren Salze. Nur durchs Glühen beim Ausschluss der Luft erhält man von einigen wenigen unterphosphorichtsauren Salzen, wie vom unterphosphorichtsauren Kobaltoxyd und Nickeloxyd, unter gleichzeitiger Entwickelung von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas phosphorsaure Salze, die unlöslich in starker Chlorwasserstoffsäure, in Salpetersäure und auch in Königswasser sind, und nur durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden können.

In Auflösungen können die unterphosphorichte und die phosphorichte Säure am besten durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali durchs Erhitzen in Phosphorsäure verwandelt werden. Durch bloſse Salpetersäure geschieht dies nicht in verdünnten Auflösungen, sondern erst vollständig, wenn die Säuren sehr bedeutend, beinahe bis zur Syrupsconsistenz abgedampft worden sind, und dann auch erst beim Erhitzen.

Beide Säuren, die phosphorichte und die unterphosphorichte Säure können ihrer Menge nach in Auflösungen noch nach einer ganz anderen Methode bestimmt werden. Sie reduciren nämlich Gold aus einer Goldchloridauflösung, und metallisches Quecksilber oder Quecksilberchlorür aus einer Quecksilberchloridauflösung. Aus der Menge des Goldes, welche reducirt wird, indem sich die beiden Säuren in Phosphorsäure verwandeln, kann man dann die Menge der Säuren berechnen. Aber selbst wenn man eine Auflösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid anwendet, erhält man nicht so genaue Resultate, als durch Quecksilberchlorid, welches in Quecksilberchlorür verwandelt wird, wenn es in einem Uebermaaſs mit den Auflösungen der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure oder der Salze derselben behandelt wird.

Man verfährt hierbei auf folgende Weise: Man gieſst die Flüssigkeit, in welcher eine der beiden Säuren bestimmt werden soll, nach und nach in kleinen Mengen und unter fleiſsigem Umrühren zu einer concentrirten Auflösung von Quesksilberchlorid. Dieses vorsichtige Hinzugieſsen ist nöthig, weil, wenn man mit einem Male sehr viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit in die Quecksilberchloridauflösung oder gar umgekehrt letztere in erstere gieſst, leicht Quecksilber metallisch ausgeschieden werden kann, was durchaus vermieden werden muss. Man muss deshalb dafür sorgen, dass stets Quecksilberchlorid im Ueberschuss vorhanden ist. Es setzt sich dann bald Quecksilberchlorür als ein perlmutterglänzender Niederschlag ab, dessen Menge sich nach und nach vermehrt. Dies geschieht weit früher bei Anwesenheit der unterphosphorichten Säure als bei der der phosphorichten. Man muss darauf die Flüssigkeit mehrere Tage hindurch bei sehr gelinder Wärme digeriren, weil die letzten Antheile des Quecksilberchlorürs erst sehr spät und nach längerer Digestion niederfallen. Das Quecksilberchlorür sammelt man darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet es bei 100° C., bis es nichts mehr an seinem Gewicht verliert. Aus dem Gewichte desselben berechnet man die Menge der phosphorichten oder unterphosphorichten Säure.

Die Salze der phosphorichten Säure werden, wenn sie im Wasser nicht löslich sind, in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und dann mit Quecksilberchloridauflösung behandelt. Es ist auch gut, zu den Auflösungen der neutralen Salze der phosphorichten und der unterphosphorichten Säure etwas verdünnte Chlorwasserstoffsäure zu setzen, wenn sie durch Quecksilberchlorid zersetzt werden sollen.

Bestimmung der Säuren des Phosphors, wenn sie zusammen vorkommen. — Sind Phosphorsäure und phosphorichte Säure oder Phosphorsäure und unterphosphorichte Säure in einer Flüssigkeit, so geschieht die Bestimmung jeder derselben auf die Weise, dass man einen bestimmten Theil der Auflösung mit Quecksilberchlorid so behandelt, wie so eben auseinander gesetzt worden ist. Man bestimmt dadurch die Menge der phosphorichten Säure oder der unterphosphorichten Säure. Einen anderen Theil der Auflösung versetzt man mit Salpetersäure und mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd, und bestimmt dadurch nach der oben, S. 544, beschriebenen Methode die gemeinschaftliche Menge der Phosphorsäure, von welcher ein Theil in der Auflösung als solche schon vorher vorhanden war, ein anderer durch Oxydation der phosphorichten oder der unterphosphorichten Säure entstanden ist. Da die Menge der neu entstandenen schon durch den anderen Versuch bestimmt worden ist, so ergiebt sich die Menge der praeexistirenden Phosphorsäure leicht.

Sind die Säuren des Phosphors in ihren salzartigen Verbindungen zu bestimmen, so verfährt man ähnlich; doch findet man die ganze Menge der Phosphorsäure dann auf die Weise, dass man die niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali zu Phosphorsäure oxydirt, und diese als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

Trennung des Phosphors von den Metallen. — Man löst die Phosphormetalle in Salpetersäure, in Königswasser oder in Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali auf. Die Auflösung erfolgt vollständig; der Phosphor oxydirt sich immer zu Phosphorsäure, und zwar gemeinschaftlich mit dem Metalle, so dass niemals Phosphor ungelöst zurückbleibt. Die Auflösung wird behandelt, wie die eines phosphorsauren Metalloxyds.

Die Phosphormetalle lassen sich auch auf eine ähnliche

Weise zerlegen wie die Verbindungen des metallischen Arseniks mit Metallen (S. 397).

In Chlorwasserstoffsäure werden die Phosphorverbindungen der Metalle, die mit Hülfe einer Säure das Wasser zersetzen, wie Eisen, Nickel und Kobalt, gar nicht, auch nicht in der Wärme angegriffen.

---

# LII. Fluor.

Bestimmung des Fluors. — Die quantitative Bestimmung des Fluors in seinen festen Verbindungen geschieht unstreitig auf die Weise am sichersten, dass man eine gewogene Menge der Fluorverbindung mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst und so lange erhitzt, bis zuerst alles Fluor als Fluorwasserstoffgas, und endlich auch die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure verjagt worden ist. Das Metall, welches mit dem Fluor verbunden war, bleibt dann als schwefelsaures Oxyd zurück.

Es ist nöthig, dass dieser Versuch in einem Platintiegel geschieht, und dass keine Gefäfse dazu angewandt werden, welche Kieselsäure enthalten. Aus der Menge des schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalles; der Gehalt an Fluor ergiebt sich aus dem Verlust. — Wenn das Fluor mit mehr als einem Metalle verbunden ist, so zersetzt man die Verbindung gleichfalls durch Schwefelsäure; man muss darauf aber die erhaltenen schwefelsauren Oxyde untersuchen, um aus der Zusammensetzung derselben die der Fluorverbindung zu berechnen.

Wenn alkalische Fluormetalle durch Schwefelsäure zersetzt werden, so bleibt schwefelsaures Alkali mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zurück, das in ein neutrales schwefelsaures Salz verwandelt werden muss, wenn es seiner Menge nach bestimmt werden soll (S. 3).

Da sich durch concentrirte Schwefelsäure aus festen Verbindungen Fluorkieselgas gewöhnlich leichter und bei niedrigerer Temperatur entwickelt als Fluorwasserstoffgas, so schlägt Wöhler vor, den Fluorgehalt in manchen Substanzen, namentlich in solchen Mineralien, welche sich durch Schwefelsäure leicht zersetzen lassen, auf folgende Weise zu bestimmen: Man mengt die

abgewogene Verbindung, wenn sie nicht schon ein kieselsaures Salz enthält, sehr innig mit reiner Kieselsäure, füllt das Gemenge in einen sehr kleinen Kolben, der auf einer Wage tarirt werden kann, mischt höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu (die man vorher gekocht, und dann beim Ausschluss von feuchter Luft hat erkalten lassen), und verschliefst das Gefäfs rasch mit einem Korke, durch welchen ein kleines, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes und zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr luftdicht gesteckt ist. Der ganze Apparat wird nun gewogen, und dann so lange einer geeigneten Temperatur ausgesetzt, als noch Fluorkieselgas weggeht. Zur Entfernung der letzten Antheile bringt man ihn zuletzt unter die Glocke der Luftpumpe. Der Gewichtsverlust, den er zeigt, ist Fluorkiesel, woraus der Fluorgehalt berechnet wird. — Die Anwendung dieser Methode erfordert indessen gewiss grofse Sorgfalt, wenn sie genaue Resultate geben soll.

Enthält eine Fluorverbindung Krystallisationswasser, so kann man in vielen Fällen die Menge desselben durch den Gewichtsverlust bestimmen, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen erleidet. Oefters geschieht indessen durch die gemeinschaftliche Wirkung der Luft und des Wassers eine theilweise Zersetzung, indem mit dem Wasser ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoffsäure entweicht.

Um dies zu verhindern, und um die Menge des Krystallisationswassers in einer Fluorverbindung mit grofser Genauigkeit zu bestimmen, mengt man einen Theil der Verbindung mit ungefähr sechs Theilen fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einer kleinen Retorte von Glas, und bedeckt die Mengung mit etwas Bleioxyd; hierauf bringt man das Ganze zum Glühen, wobei das Wasser, welches nicht im mindesten sauer ist, entweicht. Die Retorte musste zuerst leer gewogen, und wenn die zu untersuchende Fluorverbindung hineingebracht war, ihr Gewicht von neuem bestimmt worden sein. Nach der Mengung mit dem Bleioxyd musste dann das Ganze vor dem Glühen noch einmal gewogen werden. Die Menge des Wassers findet man nach dem Erkalten durch den Gewichtsverlust. Das Glühen muss deshalb in einer kleinen Retorte vorgenommen werden, weil das Fluorblei durch Glühen beim Zutritt der Luft zersetzt wird. — Berzelius hat sich dieser Methode immer bedient, um die Menge des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen zu bestimmen.

Es ist nicht ganz leicht, in Auflösungen die Fluorwasserstoff-

säure zu fällen und quantitativ zu bestimmen. Gewöhnlich geschieht es, indem man sie als Fluorcalcium fällt. Es ist dies in der That eine der besseren unter den bis jetzt bekannten Methoden, obgleich auch diese Bestimmung mit bedeutenden Unannehmlichkeiten verknüpft ist.

Ist die Flüssigkeit, aus welcher die Fluorwasserstoffsäure als Fluorcalcium gefällt werden soll, nicht sauer, so setzt man zu derselben unmittelbar eine Auflösung von Chlorcalcium, und erhitzt darauf das Ganze bis zum Kochen. Dies letztere ist durchaus nothwendig, weil sonst das entstehende Fluorcalcium sich langsam senkt und sehr schwer filtriren lässt. In der Kälte erscheint durch den Zusatz von Chlorcalcium oft nur eine mehr oder minder starke Opalisirung, kein Niederschlag, und wenn dieser erscheint, ist er von gallertartiger Beschaffenheit, und verstopft gänzlich die Poren des Filtrums, so dass er nicht zu filtriren ist. Diese Gallerte ist oft ganz durchscheinend. Durchs Zusetzen von Ammoniak erscheint der Niederschlag nicht früher, auch erreicht man es dadurch nicht, dass derselbe sich besser filtriren lässt. Man hat vielmehr nur eine, oft bedeutende Einmengung von kohlensaurer Kalkerde im Fluorcalcium zu befürchten, wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollständig abgeschlossen wird. Es ist daher besser, den Zusatz von Ammoniak, obgleich man ihn oft angerathen hat, ganz fortzulassen, da er keinen Vortheil, und eher noch Nachtheil erzeugt. Nur durchs Erwärmen kann man es dahin bringen, dass die Fällung sich gut und rasch filtriren lässt. Das nachherige Auswaschen, wozu immer heifses Wasser angewandt werden muss, geht aber in allen Fällen sehr langsam von statten, und ist sehr unangenehm. Es ist daher vorzuziehen, nach dem Erhitzen den Niederschlag nicht unmittelbar zu filtriren, sondern ihn sich senken zu lassen, dann die geklärte Flüssigkeit zuerst zu filtriren, den Niederschlag von neuem mit Wasser zu übergiefsen und damit zu kochen, worauf man abermals nur die geklärte Flüssigkeit aufs Filtrum bringt. Man fährt damit eben so fort, und bringt den Niederschlag nicht früher aufs Filtrum, als bis er schon ausgewaschen ist. Nach dem Trockenen wird die Fällung geglüht, und aus ihr der Fluorgehalt berechnet.

Das Kochen des Niederschlages geschieht freilich am besten in einer Platinschale, doch kann dazu auch eine Schale von Porcellan angewandt werden.

Ist aber die Flüssigkeit, aus welcher die Fluorwasserstoff-

säure als Fluorcalcium gefällt werden soll, sauer, so hat bisher man dieselbe immer, ehe man die Auflösung von Chlorcalcium hinzufügt, mit Ammoniak übersättigt. Man brachte die Flüssigkeit nach der Uebersättigung mit Ammoniak zum Kochen, goss die heifse Flüssigkeit in ein Gefäfs, welches gut gegen den Zutritt der Luft verschlossen werden konnte, und versetzte sie in diesem mit einer Auflösung von Chlorcalcium, worauf man es sogleich verschloss, und den Niederschlag des Fluorcalciums sich senken liefs. Die geklärte Flüssigkeit wurde filtrirt und auf den Niederschlag in der Flasche heifses luftfreies Wasser gegossen, worauf dieselbe wieder verschlossen, und nachdem der Niederschlag sich gesenkt, wiederum wie vorher verfahren wurde; der Niederschlag wurde nicht früher aufs Filtrum gebracht, als bis er schon in der Flasche ausgewaschen worden war. — Diese Vorsichtsmafsregeln waren nothwendig, nicht nur um zu verhindern, dass das Fluorcalcium nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde, sondern auch, damit der Niederschlag gut filtrirt werden konnte, was indessen nicht immer gelingt.

Diese Methode der Bestimmung des Fluors giebt aber ein sehr ungenaues Resultat und man erhält wegen der Auflöslichkeit des Fluorcalciums in Auflösungen ammoniakalischer Salze bedeutend weniger von demselben als man erhalten sollte. Der Gewichtsverlust beträgt, selbst wenn die Menge der freien Säure nicht sehr bedeutend war, gewöhnlich 16 bis 20 Procent. Oft konnte bei kleinen Mengen von Fluor dieser grofse Verlust dadurch scheinbar compensirt werden, dass das Fluorcalcium gemengt mit kohlensaurer Kalkerde erhalten wurde, wenn man den Zutritt der Luft nicht auf das Sorgfältigste gehindert hatte. Um das Fluorcalcium von dieser Einmengung von kohlensaurer Kalkerde zu reinigen, übergoss man dasselbe in einer Platinschale mit einer so geringen Menge von verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, dass dadurch zwar alle kohlensaure Kalkerde zersetzt, aber nur möglichst wenig Fluorcalcium aufgelöst werden konnte. Wenn dann alle Kohlensäure entwichen war, übersättigte man das Ganze mit Ammoniak und filtrirte den erhaltenen Niederschlag des aufgelöst gewesenen und nun gefällten Fluorcalciums gemeinschaftlich mit dem nicht aufgelöst gewesenen Fluorcalcium. Um den Zutritt der Luft hierbei zu vermeiden, musste man die oben angeführten Vorsichtsmafsregeln nicht versäumen. In der filtrirten Flüssigkeit war die Kalkerde, die früher mit der Kohlensäure verbunden war, in der

Chlorwasserstoffsäure oder in der Salpetersäure aufgelöst enthalten. — Häufig auch wandte man, um das Fluorcalcium von der Einmengung der kohlensauren Kalkerde zu befreien, statt der Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, Essigsäure an. Hierdurch musste ein noch gröfserer Verlust an Fluorcalcium entstehen, da gerade in Auflösungen von essigsaurem Ammoniak das Fluorcalcium löslicher ist, als in Auflösungen von salpetersaurem Ammoniak und von Chlorammonium. Denn löst man frisch gefälltes Fluorcalcium in Essigsäure auf, in welchem Auflösungsmittel es vollkommen auflöslich ist, so erhält man dabei oft durch Uebersättigung mit Ammoniak gar keinen Niederschlag. Man verfuhr auch öfters so, dass man den Niederschlag von Fluorcalcium, das mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt war, mit Essigsäure übergoss, und dann Weingeist hinzufügte, und das Fluorcalcium mit Weingeist aussüfste. Es löste sich hierbei durch die Essigsäure etwas Fluorcalcium auf, auch wenn dies vorher geglüht worden war, aber man bemerkte die Auflösung desselben nicht, weil es aus derselben gewöhnlich nicht durch Ammoniak gefallt werden konnte.

Um nun in einer sauren Auflösung das Fluor als Fluorcalcium ohne Verlust bestimmen zu können, muss man dieselbe durch kohlensaures Natron übersättigen, und dann eine Auflösung von Chlorcalcium oder von salpetersaurer Kalkerde hinzufügen. Der Niederschlag, der aus Fluorcalcium und kohlensaurer Kalkerde besteht, wird, nachdem er sich abgesetzt hat, filtrirt und ausgewaschen. Er lässt sich weit besser filtriren und auswaschen, als eine Fällung von Fluorcalcium allein; auch verstopft er nicht wie dieses die Poren des Filtrums. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, und das Filtrum auf die gewöhnliche Weise verbrannt. Ohne ihn zu wägen, übergiefst man diesen Niederschlag in einer Platinschale mit Essigsäure, durch welche die kohlensaure Kalkerde zersetzt, das Fluorcalcium aber nur wenig angegriffen wird, dampft das Ganze im Wasserbade bis zur Trockniss ab, und erhitzt es in demselben so lange, bis kein Geruch nach freier Essigsäure mehr wahrzunehmen ist. Der trockene Rückstand wird dann mit heifsem Wasser behandelt und das ungelöste Fluorcalcium durchs Filtriren von der aufgelösten essigsauren Kalkerde getrennt. Hat man die Fällung des Fluorcalciums und der kohlensauren Kalkerde vor der Behandlung mit Essigsäure nur getrocknet, nicht aber geglüht, so lässt sich zwar das gereinigte Fluorcalcium gut filtriren, beim Auswaschen

aber werden leicht die Poren des Filtrums verstopft, und das Auswaschwasser wird milchicht. Ist aber jener Niederschlag geglüht worden, so lässt sich nach der Behandlung mit Essigsäure das Fluorcalcium sehr gut filtriren und vollkommen auswaschen, ohne die Poren des Filtrums zu verstopfen.

Die Resultate, welche man auf diese Weise erhält, sind genau. Man hat weniger als ein halbes Procent Verlust an Fluor.

Das Fluorcalcium kann aus Auflösungen gefällt werden, die Chlormetalle enthalten, ohne dass man befürchten müsste, dass der Niederschlag Chlormetall enthält. Er enthält auch nicht salpetersaure Kalkerde, wenn dieselbe zur Fällung angewandt wurde, oder wenn Salpetersäure in der Auflösung war.

Manchmal kann in dem Niederschlage des Fluorcalciums etwas Kieselsäure enthalten sein. Ein Beweis von der Abwesenheit der Kieselsäure im Fluorcalcium ist, dass dasselbe, nach dem Glühen mit reiner Fluorwasserstoffsäure in einem Platingefäfse angefeuchtet, nicht die geringste Wärme entwickelt; der kleinste Gehalt an Kieselsäure erzeugt auf diese Weise Wärme. Soll natürlicher Flussspath auf diese Weise auf einen Gehalt an Kieselsäure untersucht werden, so muss man ihn vorher pulvern.

Aus gewissen Auflösungen kann das Fluor auch als Fluorbaryum vollkommen gefällt, und seiner Menge nach bestimmt werden. Es kann dies aber nur bei den wässerigen Auflösungen alkalischer Fluormetalle stattfinden, in welchen durch eine Auflösung von salpetersaurer Baryterde das Fluor als Fluorbaryum gefällt werden kann. Da aber das Fluorbaryum in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so muss zu der Auflösung ein gleiches Volumen von starkem Alkohol hinzugefügt werden, wodurch der vorher entstandene Niederschlag sich bedeutend vermehrt. Es kann also diese Methode nicht angewandt werden, wenn in der Auflösung Substanzen enthalten sind, die in Weingeist ganz unlöslich sind. Nachdem man den Niederschlag sich hat senken lassen, wäscht man ihn nach dem Filtriren zuerst mit verdünntem Alkohol (aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol vom spec. Gewicht 0,83 bestehend) und zuletzt mit starkem Alkohol aus. Das Aussüfsen erfordert ziemlich lange Zeit. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag geglüht, wodurch derselbe in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erleidet — Das erhaltene Resultat ist ein sehr genaues.

Die Methode, das Fluor als Fluorbaryum zu fällen, kann in-

dessen nur in seltenen Fällen angewandt werden. Es darf nämlich in der Auflösung keine freie Säure enthalten sein, aber auch keine Chlormetalle, und zur Fällung muss nicht Chlorbaryum angewandt werden. Sonst werden Doppelverbindungen von Fluorbaryum und Chlorbaryum gefällt, die in verdünntem Alkohol unlöslich sind, und sich vollkommen damit auswaschen lassen. Man würde daher einen sehr bedeutenden Ueberschuss an Fluor erhalten, wenn man den erhaltenen Niederschlag als Fluorbaryum berechnen wollte. — Aber auch bei Abwesenheit von Chlormetallen gelingt die Ausfällung des Fluors als Fluorbaryum nicht, wenn Kalkerdesalze in der Lösung sind. Wenn Fluorcalcium in Salpetersäure gelöst und der gröfste Theil der freien Säure durch Ammoniak abgestumpft wird, so dass sich aber noch kein Fluorcalcium niederschlägt, so erhält man durch salpetersaure Baryterde, und nach dem Zusetzen von Alkohol nach längerer Zeit einen krystallinischen Niederschlag, der sich indessen durch verdünnten Alkohol nicht vollkommen auswaschen lässt. Er besteht aus Fluorbaryum und salpetersaurer Kalkerde; letztere lässt sich nach und nach zum Theil, aber nicht vollkommen, durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol davon trennen.

Das Fluor in auflöslichen Verbindungen kann auch durch eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd als Fluorblei gefällt werden, das man indessen wie das Fluorbaryum mit Weingeist auswaschen muss. Bei der Fällung des Fluors als Fluorblei ist Folgendes zu bemerken: Die Flüssigkeit muss nicht zu verdünnt sein; ist dies der Fall, so muss sie, am besten in einer Platinschale, concentrirt werden. Man setzt darauf eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd hinzu und gleich darauf ein der Flüssigkeit ungefähr gleiches Volumen von Alkohol vom specif. Gewicht 0,83. Man filtrirt den Niederschlag nicht eher, als bis die über ihm stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, was nicht früher als in 48 Stunden geschieht, da kleine Mengen von Fluorblei sich nur sehr langsam absetzen. Die vollständige Klarheit der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit ist unbedingt nothwendig, weil sonst leicht in der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit eine Trübung entstehen kann. Der Niederschlag wird auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filtrum filtrirt, das Glas mit starkem Alkohol ausgespült, und der Niederschlag gleichfalls mit starkem Alkohol ausgewaschen, was leicht und vollständig geschieht. Man hat nicht zu befürchten, dass durch den starken Alkohol in der Lösung salpetersaures

Bleioxyd gefällt werde. — Der Niederschlag wird bei 100° C. getrocknet, und aus dem Gewichte desselben das Fluor bestimmt. Er darf nicht geglüht werden; das Fluorblei ist schmelzbar und wie das Chlorblei flüchtig.

Aber auch die Fällung des Fluors als Fluorblei kann wie die als Fluorbaryum nur in wenigen Fällen angewandt werden. Wenn die Auflösung freie Salpetersäure, wenn auch nur in sehr geringer Menge, enthält, so wird durch salpetersaures Bleioxyd und durch Alkohol nicht die ganze Menge des Fluorbleies gefällt, und eine beträchtliche Menge davon bleibt aufgelöst. — Es dürfen ferner, wie bei der Ausscheidung des Fluors als Fluorbaryum, nicht Chlormetalle, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sein; denn wenn in diesem Falle das Fluorblei auch nur mit reinem Wasser (nicht mit verdünntem Alkohol) ausgewaschen wird, so enthält es dennoch Chlorblei. Dies ist auch der Fall, wenn Fluorblei aus einer Auflösung von Fluornatrium durch eine mit vielem Wasser verdünnte Auflösung von Chlorblei gefällt und die Fällung mit reinem Wasser ausgewaschen wird.

Es ist versucht worden, das Fluor in auflöslichen Fluorverbindungen als Fluormagnesium zu fällen, welches ohne Zersetzung geglüht werden kann. Das Fluormagnesium ist zwar sowohl in einem Ueberschuss des zur Fällung angewandten Magnesiasalzes, als auch in ammoniakalischen Salzen löslich; in beiden Fällen wird es aber durch einen Zusatz von Ammoniak wieder gefällt. Genaue Versuche jedoch haben gezeigt, dass diese Methode nicht genau ist, weil ungeachtet des Zusatzes des Ammoniaks dabei oft noch ein nicht unbedeutender Theil des Fluormagnesiums aufgelöst bleiben kann.

Man hat vorgeschlagen, das Fluor aus Auflösungen auf die Weise abzuscheiden, dass man zu der Auflösung der zu untersuchenden Fluorverbindung in Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure Eisenchloridauflösung hinzufügt, und das Ganze hierauf durch kohlensaure Kalkerde oder durch kohlensaure Baryterde in der Kälte fällt. Der Niederschlag soll die ganze Menge des Fluors enthalten (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 36, S. 306). Dies ist indessen nicht der Fall. Es wird dadurch nur ein Theil des Fluors niedergeschlagen; ein anderer Theil desselben findet sich in der von der Fällung abfiltrirten Flüssigkeit.

Man kann aber aus einer sauren Auflösung das Fluor durch einen Ueberschuss von kohlensaurer Kalkerde ohne Zusatz vom

Eisenchlorid abscheiden. Es gelingt dies jedoch nicht in der Kälte; auch wenn man sehr lange die kohlensaure Kalkerde einwirken lässt, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit immer noch Fluor. Erhitzt man aber das Ganze bis zum Kochen und filtrirt nach dem Erkalten, so ist in der filtrirten Auflösung kein Fluor mehr enthalten.

Aber weil durch kohlensaure Kalkerde nur nach dem Erhitzen der ganze Gehalt des Fluors aus einer sauren Flüssigkeit gefällt werden kann, so kann dieselbe nur selten zur Fällung oder vielmehr zur Abscheidung des Fluors benutzt werden. Denn durchs Erhitzen werden fast alle Metalloxyde aus ihren Auflösungen durch kohlensaure Kalkerde gefällt, während bei der gewöhnlichen Temperatur nur die schwach basischen Oxyde niedergeschlagen werden. Man kann daher durch kohlensaure Kalkerde das Fluor nicht von stark basischen Oxyden trennen.

Wenn man durch kohlensaure Kalkerde das Fluor aus sauren Auflösungen durch Erhitzen gefällt hat, so muss der ausgewaschene Niederschlag, der eine Mengung von Fluorcalcium und von kohlensaurer Kalkerde ist, nach dem Glühen mit Essigsäure so behandelt werden, wie dies oben S. 552 angeführt ist.

Kohlensaure Baryterde fällt nicht den ganzen Gehalt des Fluors aus einer sauren Auflösung, auch wenn man das Ganze bis zum Kochen erhitzt. Selbst wenn noch Alkohol hinzugefügt wird, kann der ganze Fluorgehalt nicht vollständig niedergeschlagen werden.

Es ist möglich, das Fluor aus Auflösungen als Kieselfluorbaryum zu fällen, obgleich diese Methode nur mit Vorsicht, und nur dann angewandt werden darf, wenn in der Auflösung kein oder möglichst wenig Alkali vorhanden ist. Enthält eine Auflösung, sie mag neutral oder auch sauer sein, eine Fluorverbindung, so muss man sie, besonders im letzten Fall, sehr verdünnen, und dann etwas von einer klaren Auflösung von kieselsaurem Kali oder Natron hinzufügen, die selbst vorher mit Wasser verdünnt worden ist. War die Auflösung sauer, so entsteht keine Ausscheidung von Kieselsäure, wenn man die Flüssigkeit nur hinreichend mit Wasser verdünnt hatte. War die Auflösung neutral, so muss sie nach der Verdünnung und nach dem Zusetzen des kieselsauren Alkali's mit Chlorwasserstoffsäure versetzt werden; man vermeidet aber hierbei ein unnöthiges Uebermaafs der Säure. Darauf fügt man eine Auflösung von Chlorbaryum hinzu, wodurch das Fluor als Kieselfluorbaryum gefällt wird. Der Nie-

derschlag entsteht nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, und besonders erst nach dem Umrühren. Es bleibt aber eine nicht unbedeutende Menge des Kieselfluorbaryums in der sehr verdünnten sauren Flüssigkeit aufgelöst, und man würde durch Berechnung der Menge der Fällung einen Verlust an Fluor erhalten, wenn man nicht den aufgelösten Theil der Verbindung durch verdünnten Alkohol fällen würde. Man muss deshalb ungefähr den fünften Theil vom Volumen der Flüssigkeit an starkem Alkohol zusetzen, alles gut umrühren, und den Niederschlag dann erst auf einem gewogenen Filtrum filtriren, wenn er sich nach einiger Zeit gut abgesetzt hat. Man süfst ihn erst mit dem verdünnten, und zuletzt mit Weingeist aus, der aus gleichen Theilen von Wasser und starkem Alkohol besteht. Die Fällung wird bei 100° C. getrocknet, und die Menge des Fluors aus dem Kieselfluorbaryum berechnet.

Hat man vorsichtig gearbeitet, so erhält man zwar einen Verlust, der aber nicht beträchtlich ist. Derselbe ist aber um so bedeutender, je mehr Alkali in der Auflösung enthalten ist, denn dann fällt nicht die ganze Menge des Fluor als Kieselfluorbaryum, sondern zum Theil auch als ein Gemenge von diesem mit Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium nieder.

Bestimmung des Fluors in unlöslichen Fluorverbindungen. — Wenn Fluor in kleinen Mengen in anderen Substanzen enthalten ist und mit ihnen unlösliche Verbindungen bildet, so ist es in den meisten Fällen sehr unsicher, die Menge desselben auf die Weise zu bestimmen, dass man die Substanz durch Schwefelsäure auf die oben S. 548 angeführte Weise zersetzt, und das Fluor als Fluorwasserstoff austreibt. Es ist aber häufig der Fall, dass kleine Mengen von Fluor oft in complicirt zusammengesetzten Verbindungen in der Natur vorkommen. Wäre eine solche Verbindung auflöslich im Wasser, so könnte das Fluor als Fluorcalcium gefällt werden, und dieses wird leicht im reinen Zustand erhalten werden können, wenn nicht zugleich Säuren vorhanden sind, welche mit der Kalkerde unlösliche oder schwerlösliche Salze bilden. Ist aber eine solche Verbindung im Wasser unlöslich, und nur in Säuren löslich, so wird durch Sättigung der sauren Auflösung vermittelst kohlensauren Natrons in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Fluorgehalt wiederum gefällt.

Dies geschieht auch, wenn man eine Auflösung einer unlöslichen Fluorverbindung in einer Säure durch kohlensaures Am-

moniak übersättigt, auch wenn das mit Fluor verbundene Metall ein ganz unlösliches kohlensaures Oxydsalz bildet. Denn wird reines Fluorcalcium in einer Säure aufgelöst und die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, und das Ganze erhitzt, so erhält man reines Fluorcalcium wieder, ohne dass dasselbe mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt ist.

Wenn man übrigens eine im Wasser unlösliche Fluorverbindung in einer Säure auflösen will, so kann man dazu Essigsäure wählen. Löst sie sich in derselben nicht vollständig oder sehr schwer, so nehme man Salpetersäure und nicht Chlorwasserstoffsäure, wenn nämlich nachher noch das Fluor bestimmt werden soll. Wenn man zum Auflösen eine auch nur geringe Hitze anwenden muss, so wird durch Chlorwasserstoffsäure etwas Fluor als Fluorwasserstoff ausgetrieben, fast gar keines aber durch Salpetersäure (Thl. I., S. 543).

In unlöslichen Verbindungen muss man suchen durch Schmelzen derselben mit kohlensaurem Alkali das Fluor in ein alkalisches Fluormetall zu verwandeln, das in Wasser aufgelöst werden kann.

Am häufigsten aber ist das Fluor in den Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, an Calcium gebunden. Schmelzt man indessen reines Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali, so wird es davon gar nicht oder nur sehr unbedeutend zersetzt. Es schmelzen beide leicht mit einander zusammen, besonders wenn man eine Mengung von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen anwendet, und bilden während des Schmelzens eine vollkommen klare durchsichtige Flüssigkeit, in welcher nichts Ungelöstes bemerkt werden kann. Behandelt man aber nach dem Erkalten die geschmolzene Masse mit Wasser, so enthält diese oft nur Spuren von einem alkalischen Fluormetall, und fast die ganze Menge des Fluors ist in dem im Wasser unlöslichen Rückstand enthalten.

Schmelzt man aber Fluorcalcium mit kohlensaurem Alkali bei Gegenwart von Kieselsäure zusammen, so ist der Erfolg ein ganz anderer, und es findet eine vollständige Zersetzung des Fluorcalciums statt. Indem dann zuerst ein alkalisches Kieselfluormetall entsteht, das darauf durch den Ueberschuss des kohlensauren Alkali's zersetzt wird, wird alles Fluor von dem Calcium geschieden, das in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird.

Zur Zersetzung mengt man das Fluorcalcium oder die zu untersuchende Substanz, welche dasselbe oder eine ähnliche

unlösliche Fluorverbindung enthält, mit der fünf- bis sechsfachen Menge von kohlensaurem Alkali, und der zwei- und ein halbfachen Menge reiner Kieselsäure zusammen, und schmelzt das Gemenge über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Um das Schmelzen zu befördern, ist es gut, ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen anzuwenden. Das Schmelzen muss mit Vorsicht geschehen, weil durch die stattfindende Kohlensäure-Entwickelung das Ganze stark schäumt und bei Mangel an Vorsicht übersteigen kann; der Platintiegel muss daher geräumig sein. Die anfangs geschmolzene Masse hört oft beim ferneren Glühen auf flüssig zu sein; bisweilen auch, je nach der Zusammensetzung der zu untersuchenden Substanz, findet auch bei heftigem Glühen kein Zusammenschmelzen, sondern nur ein Zusammensintern der Masse statt. Nach dem Erkalten wird die Masse in einer sehr grofsen Menge Wasser aufgeweicht, darauf filtrirt und der unlösliche Rückstand ausgewaschen, was selbst, wenn man heifses Wasser anwendet, oft etwas lange dauert. Als Waschwasser wendet man zuletzt eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak an. Zu der filtrirten Auflösung setzt man, um die gröfseren oder geringeren Mengen von aufgelöster Kieselsäure zu fällen, eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, digerirt das Ganze bei gelinder Wärme und filtrirt auf einem besonderen Filtrum.

Der ausgewaschene Rückstand enthält kein Fluor. Er wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze im Wasserbade zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, darauf Wasser hinzugefügt, und die ungelöste Kieselsäure abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit scheidet man darauf die Kalkerde und die anderen Basen, die etwa in der zu untersuchenden Substanz enthalten waren, nach bekannten Methoden ab.

In der vom unlöslichen Rückstand abfiltrirten Flüssigkeit ist die ganze Menge des Fluors als alkalisches Fluormetall, und aufserdem noch der Ueberschuss des angewandten kohlensauren Alkali's enthalten. Um das kohlensaure Ammoniak zu verjagen, erhitzt man sie zuerst längere Zeit, fällt darauf mit einer Auflösung von Chlorcalcium oder von salpetersaurer Kalkerde, behandelt die Fällung mit Essigsäure und verfährt so, wie es oben, S. 552, umständlich erörtert worden ist.

Kleine Mengen von Fluor finden sich namentlich sehr häufig in vielen in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindun-

gen. Sie enthalten gewöhnlich schon mehr Kieselsäure als zur Zersetzung durch kohlensaures Alkali nothwendig ist. Der Zusatz von Kieselsäure ist bei diesen also nicht nothwendig. Es wird weiter unten (beim Kiesel) von der Analyse dieser Verbindungen gehandelt werden.

Da man Kieselfluorkalium mit Hülfe von verdünntem Alkohol vollständig fällen kann, so hat man versucht, das Fluor in unlöslichen Fluorverbindungen auf die Weise quantitativ zu bestimmen, dass die Fluorverbindung wie z. B. Fluorcalcium in einer Platinschale in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die Lösung mit einem Ueberschuss von Kieselsäure digerirt wurde. Als man aber die filtrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von Chlorkalium und mit verdünntem Alkohol versetzte, erhielt man nur einen geringen Niederschlag von Kieselfluorkalium.

Trennung der Fluorverbindungen von Fluorwasserstoffsäure. — Hat man eine Verbindung von Fluor und einem Metall zu untersuchen, die zugleich noch Fluorwasserstoffsäure enthält und also zu den sogenannten sauren Fluormetallen gehört, so kann in sehr vielen Fällen die Menge der Fluorwasserstoffsäure durch den Gewichtsverlust bestimmt werden, den eine gewogene Menge der Verbindung durch Glühen in einem Platintiegel erleidet. Es bleibt dann immer Fluormetall zurück. Da jedoch oft das zurückbleibende Fluormetall durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt wird, so mengte Berzelius, um den Gehalt an Fluorwasserstoffsäure zu bestimmen, in den meisten Fällen die Verbindung mit dem Sechsfachen ihres Gewichts an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd zusammen und glühte das Ganze. Es bildet sich auf diese Weise durch den Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure und durch den Sauerstoff des Bleioxyds Wasser, das nicht sauer ist. Um nun die Menge dieses Wassers zu bestimmen, verfährt man gerade so, wie bei der Bestimmung des Krystallisationswassers in Fluorverbindungen (S. 549). Aus der Menge des erhaltenen Wassers berechnet man leicht die Menge der Fluorwasserstoffsäure in der Verbindung. — Wenn man eine andere Quantität der Verbindung durch Schwefelsäure zersetzt, so kann man aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die gemeinschaftliche Menge des Fluors und der Fluorwasserstoffsäure finden, und leicht den Gehalt an Fluor bestimmen.

Enthält die Verbindung eines Fluormetalls mit Fluorwasserstoffsäure noch Krystallisationswasser, so besteht das Wasser,

welches man durch die Behandlung mit Bleioxyd erhält, aus dem Krystallisationswasser der Verbindung, und dem Wasser, welches der Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Bleioxyds gebildet hat. Man zersetzt alsdann eine andere Menge der Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyde die gemeinschaftliche Menge des Fluors, der Fluorwasserstoffsäure und des Krystallisationswassers. Hierauf zerlegt man die mit Bleioxyd geglühte Verbindung durch Schwefelsäure, und bestimmt die Menge des Fluors, sowohl im Fluormetall, als auch in der Fluorwasserstoffsäure.

Trennung der Fluorverbindungen von phosphorsauren Salzen. — Die Fluorverbindungen kommen in der Natur sehr oft mit phosphorsauren Salzen zusammen vor. Die Phosphorsäure ist eine so häufige Begleiterin der Fluorverbindungen, dass man nie versäumen muss, wenn man in einer in der Natur vorkommenden Substanz die Gegenwart des Fluors entdeckt hat, die Verbindung auch auf Phosphorsäure zu prüfen, und umgekehrt. Die Auffindung der kleinsten Mengen der Phosphorsäure in Fluorverbindungen geschieht nach Auflösung derselben in Salpetersäure oder in Chlorwasserstoffsäure vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks (Theil I, S. 525).

Die Methoden, um Phosphorsäure von den Fluormetallen zu trennen, müssen sich nach der Natur der übrigen Bestandtheile in der Verbindung richten.

Lässt sich dieselbe in Wasser auflösen, so fällt man gewöhnlich vermittelst Chlorcalcium Fluorcalcium und phosphorsaure Kalkerde, und bestimmt dann das Gewicht des Niederschlags. Derselbe kann geglüht werden, ohne dass man zu befürchten hat, dass bei Anwesenheit von Feuchtigkeit durch die Phosphorsäure, wenn dieselbe etwa als Pyrophosphorsäure im (geglühten) Niederschlage vorhanden sein sollte, Fluor als Fluorwasserstoff ausgetrieben werde. Den geglühten Niederschlag behandelt man, nachdem man sein Gewicht bestimmt hat, in einem grofsen Platintiegel oder in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure, und unterstützt die Einwirkung durch eine gelinde Erhitzung, wodurch alles Fluor als Fluorwasserstoff verjagt wird. Um zu prüfen, ob dies vollständig erfolgt sei, kann man eine mit Wachs überzogene Glasplatte, in deren Ueberzug Schriftzüge gemacht worden sind, über das Platingefäfs legen. Wenn noch Aetzung des Glases erfolgt, muss mit dem gelinden

Erhitzen so lange fortgefahren werden, bis auf einer neuen Glasplatte dieselbe nicht mehr zu bemerken ist.

Der Rückstand im Platingefäfs wird mit Alkohol übergossen, durch welchen die Phosphorsäure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure aufgelöst werden, während schwefelsaure Kalkerde unaufgelöst bleibt, die nach dem Filtriren mit verdünntem Alkohol ausgewaschen werden muss. Man bestimmt das Gewicht derselben, und berechnet daraus das der Kalkerde. Dieselbe war in dem früher erhaltenen Niederschlage theils mit der Phosphorsäure verbunden, theils in dem Fluorcalcium als Calcium enthalten. — Aus der alkalischen Auflösung wird nach dem Zusetzen von Wasser durch gelindes Erhitzen der Alkohol verjagt, und dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niedergeschlagen.

Aus dem Gewichtsverlust, den man erhält, wenn man das gemeinschaftliche Gewicht der Phosphorsäure und der Kalkerde mit dem des ursprünglichen Niederschlags vergleicht, kann die Menge des Fluors in demselben berechnet werden. Dieselbe verhält sich zu jenem Gewichtsverlust, wie das Aequivalent des Fluors zu dem Aequivalent des Fluors weniger dem Atomgewicht des Sauerstoffs.

Bei Befolgung dieser Methode kann, wenn man nicht vorsichtig ist, ein Verlust an Phosphorsäure stattfinden, sobald man zur Verjagung des Fluorwasserstoffs eine so starke Hitze anwendet, dass auch Schwefelsäure sich verflüchtigt. Ist dies der Fall, so entweicht mit dieser auch etwas Phosphorsäure.

Das Resultat der Untersuchung nach dieser Methode wird indessen dann sehr unsicher, wenn in dem gewogenen Niederschlag die Menge der phosphorsauren Kalkerde sehr bedeutend gegen die des Fluorcalciums ist. In diesen Fällen kann es wünschenswerth erscheinen, das Fluor unmittelbar zu bestimmen.

Ist die Verbindung, welche ein phosphorsaures Salz und ein Fluormetall enthält, in Wasser auflöslich, und enthält sie daher nur phosphorsaure Alkalien und alkalische Fluormetalle, so ist eine unmittelbare Bestimmung des Fluors möglich. Man setzt dann zu der Auflösung eine Auflösung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Quecksilberoxydul, während alles Quecksilberfluorür in dem Ueberschuss des hinzugefügten Quecksilberoxydulsalzes aufgelöst bleibt (Thl. I, S. 539). Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, zu welchem

etwas basisch-salpetersaure Quecksilberoxydullösung hinzugefügt worden ist, darauf nach dem Trocknen mit kohlensaurem Natron gemengt und das Gemenge genau unter den S. 529 angegebenen Vorsichtsmafsregeln geschmolzen. Die geschmolzene Masse enthält aufser phosphorsaurem und kohlensaurem Natron kein Fluornatrium. Man fällt die Phosphorsäure nach der bekannten Methode als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul getrennte Flüssigkeit enthält alles Fluor. Man entfernt aus ihr das aufgelöste Quecksilberoxydul durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber, sättigt sie dann schnell (damit bei langem Stehen die freie Fluorwasserstoffsäure das Gas nicht angreife) mit kohlensaurem Natron und fällt das Fluor durch Chlorcalcium als Fluorcalcium gemeinschaftlich mit kohlensaurer Kalkerde. Besser ist es jedoch, die Flüssigkeit zuerst mit kohlensaurem Natron zu versetzen, und ohne den Niederschlag zu filtriren, Schwefelwasserstoffgas hindurch zu leiten, bis alles Quecksilber in Schwefelquecksilber verwandelt worden ist, das abfiltrirt wird; die filtrirte Flüssigkeit wird mit Chlorcalcium gefällt, und dann wie vorher verfahren. — Man erhält nach dieser Methode genaue Resultate, besonders hinsichtlich der Phosphorsäure.

Ist die Verbindung der phosphorsauren Salze mit Fluormetallen in Wasser unlöslich, aber in Säuren auflöslich und durch dieselben zersetzbar, so zersetzt man sie, im fein gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure und vertreibt das Fluor als Fluorwasserstoff unter den oben S. 561 angeführten Vorsichtsmafsregeln, damit keine Phosphorsäure verflüchtigt werde. In der rückständigen Masse bestimmt man nun nach irgend einer Methode, die sich nach der Natur der Basen richtet, die Phosphorsäure und die mit Schwefelsäure verbundenen Oxyde, und berechnet auf die oben S. 562 angegebene Weise die Mengen des Fluors und der Phosphorsäure, so wie die der Oxyde und der Metalle, die mit jenen verbunden waren.

Ist z. B. phosphorsaure Kalkerde mit Fluorcalcium verbunden, wie im Apatit und in den Knochen, so wird die fein gepulverte Verbindung auf die angeführte Weise mit Schwefelsäure behandelt, bis das Fluor als Fluorwasserstoff verflüchtigt worden ist. Dann fügt man zu der zersetzten Masse Alkohol hinzu, und scheidet die Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde ab, die mit Weingeist ausgewaschen wird. Aus der filtrirten alkalischen Flüssigkeit wird der Alkohol durch ganz gelindes Erwärmen

verjagt, und sodann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Die Berechnung der Resultate ist schon oben S. 562 angegeben.

Man begeht bei diesen Analysen einen Fehler, wenn man nicht sorgfältig das Fluor vollständig als Fluorwasserstoff verjagt. Denn sonst wird bei der nachherigen Fällung der Phosphorsäure mit der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia auch Fluor-Magnesium gefällt, wodurch bei der Berechnung mehr Phosphorsäure erhalten wird, als in der Verbindung enthalten ist.

In den meisten Fällen ist es gut, vor der Behandlung der Verbindung mit Schwefelsäure dieselbe erst in Chlorwasserstoffsäure oder besser in Salpetersäure aufzulösen.

Dieser Gang der Untersuchung erleidet eine Abänderung, wenn zugleich in der Verbindung noch Chlor enthalten ist, wie im Apatit. (Siehe weiter unten im Artikel Chlor.)

Wenn man eine solche Verbindung mit kohlensaurem Alkali und einem Zusatz von Kieselsäure schmelzt, so wird zwar das Fluorcalcium, aber nicht die phosphorsaure Kalkerde vollständig zersetzt.

Ist in der Verbindung der phosphorsauren Salze und Fluormetalle Thonerde enthalten, so wird sie mit kohlensaurem Alkali und einem Zusatz von Kieselsäure geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser und mit kohlensaurem Ammoniak so behandelt, wie es S. 559 beschrieben worden ist. Es wird die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Alkali gebunden aufgelöst, während die Thonerde ungelöst zurück bleibt (S. 534).

Trennung des Fluors von Metallen. — Sind die Fluormetalle in Wasser oder in Säuren auflöslich, so ist es in sehr vielen Fällen möglich, aus der Auflösung das Metall vermittelst des Schwefelwasserstoffs als Schwefelmetall abzuscheiden, worauf dann in der filtrirten Flüssigkeit die Fluorwasserstoffsäure nach der Sättigung vermittelst kohlensauren Natrons durch Chlorcalcium gefällt werden kann.

Aber diese Methode der Untersuchung der Fluormetalle hat ihre Schwierigkeiten. Die Zerlegung durch Schwefelwasserstoffgas, und auch die Auflösung in Säuren darf, da Fluorwasserstoffsäure frei wird, nicht in Glasgefäfsen geschehen. Geschieht die letztere in Platinschalen, so kann man am besten die Fällung des Metalls als Schwefelmetall durch concentrirtes Schwefelwasserstoffwasser bewirken, aber dann ist man

wegen des Filtrirens des Schwefelmetalls in Verlegenheit, wenn man keinen Platintrichter benutzen kann, wozu übrigens recht gut der Helm des Destillationsgefäfses zu gebrauchen ist, das zur Bereitung der Fluorwasserstoffsäure dient. Man filtrirt in eine andere Platinschale, übersättigt die Flüssigkeit, ohne den überschüssigen Schwefelwasserstoff aus derselben zu entfernen, mit kohlensaurem Natron, und fällt darauf durch Chlorcalcium.

Wenn man diese Schwierigkeiten vermeiden will, so übersättigt man die Auflösung der zu untersuchenden Fluorverbindung, wenn sie sauer ist, mit kohlensaurem Natron, und leitet, ohne den Niederschlag zu filtriren, Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge, bis das Metall sich in Schwefelmetall verwandelt hat, scheidet dann dasselbe ab, und fällt in der filtrirten Auflösung durch Chlorcalcium. Alles dies kann in Glasgefäfsen geschehen.

Diese Methode kann nur in den Fällen nicht angewandt werden, wenn in der Substanz Oxyde vorhanden sind, die durch kohlensaures Natron gefällt, aber durch Schwefelwasserstoff nicht in Schwefelmetalle verwandelt werden können. Sie können dann gemeinschaftlich mit Fluor gefällt, aber von demselben nicht durch Schwefelwasserstoff getrennt werden. Zu diesen Oxyden gehören die alkalischen Erden, Magnesia, Thonerde u. s. w.

Ist das Fluormetall in Wasser löslich, so setzt man unmittelbar zur Auflösung kohlensaures Natron und leitet dann Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit, wenn auch vorher eine Fällung erzeugt worden ist.

Trennung des Fluors von der Chromsäure. — Versetzt man eine Auflösung, die Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure enthält, mit Chlorcalcium, nachdem man sie mit kohlensaurem Natron gesättigt hat, so ist es schwer, die chromsaure Kalkerde von dem Niederschlage des Fluorcalciums und der kohlensauren Kalkerde vollkommen durch Auswaschen mit Wasser zu trennen. Selbst wenn man mehrere Tage ausgesüfst hat, sieht das durchlaufende Wasser noch etwas gelblich aus. Wird das Fluorcalcium geglüht, so ist es nach dem Glühen grün, und enthält Chromoxyd, indem zum Theil durch das Verbrennen des Filtrums die Chromsäure reducirt worden ist. Nach dem Glühen, dem Behandeln mit Essigsäure und dem Wägen muss man das Fluorcalcium mit concentrirter Schwefelsäure behandeln und damit stark erhitzen, auch wohl etwas glühen, und dann nach dem Erkalten mit Schwefelsäure

befeuchten, wodurch es ganz zerlegt wird. Zu der zerlegten Masse setzt man etwas Alkohol, der mit der Hälfte oder etwas mehr seines Volumens mit Wasser verdünnt ist, und wäscht die schwefelsaure Kalkerde mit Alkohol aus. Sie ist ganz frei von Chromoxyd, das als schwefelsaures Chromoxyd im wässerigen Alkohol aufgelöst worden ist. Aus der Auflösung entfernt man durch Abdampfen den Alkohol, und fällt darauf durch Ammoniak das Chromoxyd, dessen Menge gewöhnlich nur einige Milligramme beträgt.

In der vom Fluorcalcium getrennten Flüssigkeit verwandelt man die Chromsäure in Chromoxyd. Dies geschieht am besten wohl auf die Weise, dass man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und darauf mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Alkohol behandelt (S. 366). Nach dem Filtriren fällt man das aufgelöste Chromoxyd durch Ammoniak, worauf man dasselbe, gut geschützt gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft, filtriren muss, damit es nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde. Hat man die Reduction der Chromsäure durch Schwefelwasserstoff bewirkt, so hat sich zwar schwefelsaure Kalkerde gebildet, aber in so geringer Menge, dass sie in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Aus den beiden Mengen des erhaltenen Chromoxyds berechnet man die Chromsäure. Die kleine Menge des Oxyds, die in dem Fluorcalcium enthalten war, so wie die Menge der Kalkerde, welche mit einer solchen Quantität von Chromsäure verbunden war, die diesem Chromoxyd entspricht, werden von dem Gewicht des geglühten Fluorcalciums abgezogen, wodurch erst die richtige Menge der Chromsäure erhalten wird.

Diese Trennung der Chromsäure von der Fluorwasserstoffsäure kann bei der Untersuchung des Fluorchroms angewandt werden.

Trennung der Fluorverbindungen von den schwefelsauren Salzen. — Einige Fluorverbindungen, wie z. B. Flufsspath kommen mit schwefelsauren Salzen gemengt in der Natur vor. Die Untersuchung dieser gemengten Verbindungen ist nicht so leicht, als man zu vermuthen Ursache hat. Ist das schwefelsaure Salz Schwerspath, so kann man diesen durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale nicht mit vollkommener Genauigkeit vom Flufsspath trennen, selbst wenn vorher Schwerspath und Flufsspath nur mit einander gemengt waren. Erhitzt man dieses Gemenge

in einer Platinschale mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, und wäscht die ungelöste schwefelsaure Baryterde mit heifsem Wasser aus, so beträgt das Gewicht derselben etwas mehr als die angewandte Menge, und behandelt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so können die entweichenden Dämpfe Glas ätzen; auch enthält die schwefelsaure Baryterde noch schwefelsaure Kalkerde. Die durch Chlorwasserstoffsäure ungelöst gebliebene schwefelsaure Baryterde enthält daher Fluorbaryum und schwefelsaure Kalkerde. Von letzterer aber löst sich neben der ganzen Menge des nicht zersetzten Flufsspaths ein Theil in der Chlorwasserstoffsäure auf, und zwar um so mehr, je länger das Auswaschen dauert; es löst sich ferner Chlorcalcium auf, da durch das längere Erhitzen bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoff aus dem Fluorcalcium ausgetrieben worden ist.

Es findet also bei der Auflösung des Gemenges von Fluorcalcium und von schwefelsaurer Baryterde in Chlorwasserstoffsäure eine theilweise Zersetzung statt, und es bildet sich Fluorbaryum und schwefelsaure Kalkerde. Was sich vom ersteren in der Chlorwasserstoffsäure auflöst, muss wiederum durch die aufgelöste schwefelsaure Kalkerde in schwefelsaure Baryterde verwandelt werden. Es zeigt sich also bei der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Zersetzung, wie sie bei einem Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Chlorcalcium erst in der Rothgluth stattfindet.

Behandelt man aber das Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht den unlöslichen Rückstand nicht mit reinem Wasser aus, sondern mit Wasser, das Chlorwasserstoffsäure enthält, so kann man es dahin bringen, dass derselbe, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, keine Dämpfe entwickelt, die das Glas ätzen. Der unlösliche Rückstand enthält dann noch etwas schwefelsaure Kalkerde. Sättigt man darauf die saure Auflösung, so erhält man bedeutend weniger Fluorcalcium als man zu dem Versuch genommen hatte; sie enthält aufserdem noch schwefelsaure Kalkerde und Chlorcalcium, welches letztere ebenfalls dadurch entstanden ist, dass durch die lange Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, die zur Auflösung des Fluorcalciums erwärmt werden muss, Fluor als Fluorwasserstoff entwichen ist.

Wird ein Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium einer hohen Temperatur ausgesetzt, so schmelzen beide

zusammen. Eine solche zusammengeschmolzene Masse weicht, auch lange mit Chlorwasserstoffsäure bei erhöhter Temperatur behandelt, sehr schwer auf, und der unlösliche Rückstand, selbst wenn er mit Wasser, das Chlorwasserstoffsäure enthält, ausgewaschen worden ist, kann sogar nach langer Zeit nicht ausgesüfst werden.

Wenn man ein Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und Fluorcalcium durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen will, so erhält man auch kein genügendes Resultat, da zwar die schwefelsaure Baryterde vollständig, aber das Fluorcalcium nur höchst unvollständig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden kann. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich zwar der im Wasser unlösliche Rückstand vollständig in Chlorwasserstoffsäure auf, aber in dieser Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erzeugt, der zwar an Gewicht weniger beträgt, als die zum Versuch angewandte schwefelsaure Baryterde, aber dennoch etwas Fluorbaryum enthält, und durch concentrirte Schwefelsäure Dämpfe entwickelt, die das Glas, wiewohl schwach, ätzen können. Wenn man dagegen die alkalische Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer macht und durch verdünnte Schwefelsäure fällt, so erhält man eine schwefelsaure Baryterde, die an Gewicht mehr beträgt, als die angewandte Menge, sich aber schwer auswaschen lässt, und ebenfalls vermittelst concentrirter Schwefelsäure Dämpfe entwickelt, die das Glas, obgleich schwach, ätzen. — Das aus dem Gemenge durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali gebildete Fluorbaryum fällt also, wenn auch nur in geringer Menge, mit der schwefelsauren Baryterde nieder, sowohl wenn letztere durch Fällung der Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum, als wenn sie aus der Auflösung der kohlensauren Erden in Chlorwasserstoffsäure durch verdünnte Schwefelsäure erhalten worden war.

Die einzige Methode, um ein genügendes Resultat zu erhalten, ist die, das Gemenge von schwefelsaurer Baryterde und von Fluorcalcium durch kohlensaures Alkali mit einem Zusatz von Kieselsäure zu schmelzen. Man nimmt am besten die sechsfache Menge von einem Gemenge aus kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen, und 2 Theile Kieselsäure. Nachdem man die erkaltete geschmolzene Masse mit Wasser, und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, darauf aber die gefällte Kieselsäure mit einer verdünnten Auf-

lösung von kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen hat, wird die alkalische Flüssigkeit sorgfältig mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und durch Chlorbaryum gefällt. Dann schlägt sich eine schwefelsaure Baryterde nieder, die bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure keine Dämpfe giebt, welche das Glas ätzen.

Schwerer aber ist es nun, das Fluor zu bestimmen. Es ist dazu nöthig, die alkalische Flüssigkeit nicht durch Chlorwasserstoffsäure, sondern durch Salpetersäure zu übersättigen, und die Schwefelsäure durch salpetersaure Baryterde zu fällen. Man sättigt dann genau durch kohlensaures Natron, um das Fluor als Fluorbaryum durch Weingeist zu fällen (S. 553).

Der im Wasser unlösliche Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, das Ganze zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse mit etwas Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, durch Wasser die Kieselsäure abgeschieden, und in der chlorwasserstoffsauren Auflösung die Baryterde von der Kalkerde getrennt (S. 29).

---

# LIII. Chlor.

Bestimmung des Chlorgases und des freien Chlors. — Das Chlorgas lässt sich sehr schwer dem Volumen nach bestimmen, da es sowohl vom Wasser als auch vom Quecksilber absorbirt wird, und daher durch diese beiden Flüssigkeiten nicht gesperrt werden kann. Am besten ist es, das freie Chlorgas, wenn es quantitativ bestimmt werden soll, und es aus einer Verbindung entwickelt wird, vorsichtig durch Ammoniak zu leiten, das mit Wasser verdünnt worden ist. Ein Theil des Ammoniaks wird dann zersetzt, und es bildet sich Chlorammonium, welches aufgelöst bleibt, während Stickstoffgas entweicht. Man muss aber darauf sehen, dass sich das Chlor so langsam wie möglich entwickelt, damit die Zersetzung vollständig geschehen kann und neben dem Stickstoffgas kein Chlorgas entweicht. Zweckmäfsig ist es, das Ammoniak in eine Flasche von ziemlich grofsem Volumen zu giefsen, und diese mit einem Kork zu verschliefsen, durch den die Glasröhre geleitet wird, welche das Chlorgas zuführt. Der Kork muss nicht ganz luftdicht die Flasche verschliefsen, damit das Stickstoffgas entweichen kann. Da aber

die Nebel des entstehenden Chlorammoniums leicht fortgeführt werden, so ist es zu empfehlen, den Apparat auf eine ähnliche Weise einzurichten, wie dies Seite 462 gezeigt worden ist; und das Gas durch mehrere Flaschen zu leiten, von denen die erste concentrirtes Ammoniak, die folgenden nur Wasser enthalten, welches die fortgeleiteten Nebel des Chlorammoniums aufzulösen bestimmt ist. Das Ammoniak muss im Ueberschuss vorhanden sein, damit alles Chlor absorbirt wird und sich nicht Chlorstickstoff bildet, der zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann. Wenn die Entwickelung des Chlors aufgehört hat, treibt man durch kohlensaures Gas alles Chlor aus der Entbindungsflasche und dem Gasableitungsrohr, damit sich auch diese Menge Chlor durch Zersetzung des Ammoniaks in Chlorammonium verwandelt. Es kann dies auf eine ähnliche Weise geschehen, wie dies oben S. 462 bei der Absorption des Schwefelwasserstoffgases durch metallische Auflösungen gezeigt worden ist. Die ammoniakalische Auflösung macht man darauf durch Salpetersäure sauer und bestimmt die Menge des Chlors, wie in den in Wasser auflöslichen Verbindungen desselben, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, wovon sogleich geredet werden soll.

Ist freies Chlor in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit aufgelöst, so wird die Auflösung ammoniakalisch gemacht, und darauf auf ähnliche Weise behandelt.

Das freie im Wasser aufgelöste Chlor kann auch seinem Gewichte nach bestimmt werden, wenn man in die Auflösung eine gewogene Menge eines Metalls legt, mit welchem das Chlor eine Verbindung bildet, die vom Wasser aufgelöst wird. Aus der Gewichtsabnahme des Metalls kann man die Menge des Chlors berechnen.

Eben so gut kann indessen auch ein Metall angewandt werden, mit welchem das Chlor eine unlösliche Verbindung bildet. Z. B. Quecksilber. Eine gewogene Menge dieses Metalls wird in die chlorhaltige Flüssigkeit gebracht, und längere Zeit damit in Berührung gelassen, bis der Geruch nach freiem Chlor vollständig verschwunden ist. Es bildet sich dann Quecksilberchlorür, wenn man nur dafür sorgt, dass metallisches Quecksilber im Ueberschuss vorhanden war. Man filtrirt darauf auf einem gewogenen Filtrum, und trocknet den Inhalt des Filtrums, der eine Mengung von metallischem Quecksilber und von Quecksilberchlorür ist, bei einer Temperatur, die 100° C. nicht erreichen

darf, weil sonst etwas Quecksilber durch Verdampfen verflüchtigt werden könnte. Die Gewichtszunahme des Quecksilbers zeigt die Menge des Chlors in der Flüssigkeit an.

Wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers ist indessen hierbei ein, wenn auch nur geringer, Verlust nicht zu vermeiden. Es ist daher zweckmäfsiger, statt des Quecksilbers fein zertheiltes Silber anzuwenden, wie man es erhält, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durch Eisenvitriol fällt, oder wenn man geschmolzenes Chlorsilber durch metallisches Zink oder Eisen reducirt. Eine gewogene Menge desselben wird so lange mit der chlorhaltigen Flüssigkeit in Berührung gebracht, bis sie ihren Geruch vollständig verloren hat. Die erhaltene Mengung von Silber und Chlorsilber kann vor dem Wägen geglüht werden.

Eine andere Methode ist diese: Man bringt in die chlorhaltige Flüssigkeit, deren Chlorgehalt man bestimmen will, eine gewogene Menge von Quecksilberchlorür. Unter öfterem Umschütteln lässt man dasselbe längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, bis der Geruch nach freiem Chlor vollständig verschwunden ist. Man filtrirt darauf das ungelöste Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filtrum, und bestimmt sein Gewicht, wodurch man die Menge des aufgelösten Chlorids erfährt, das doppelt so viel Chlor enthält, als vorher das Chlorür.

Bestimmung des Chlors in Verbindungen, die im Wasser auflöslich sind. — Die quantitative Bestimmung des Chlors in seinen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff geschieht auf die Weise, dass man die Verbindung, wenn sie auflöslich ist, in Wasser auflöst, und zu der Auflösung eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt; es wird dadurch Chlorsilber gefällt, aus dessen Gewicht man die Menge des Chlors berechnet. Die Vorsichtsmafsregeln, welche man bei der quantitativen Bestimmung, und vorzüglich beim Schmelzen des Chlorsilbers, zu beobachten hat, sind schon oben, S. 198, angegeben worden. Es ist nur hierbei noch zu bemerken, dass das Chlorsilber aus Flüssigkeiten sich besser bei einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd ausscheidet, als bei Bestimmung des Silbers aus einer Chlorwasserstoffsäure enthaltenden Auflösung.

Es ist gut, und in sehr vielen Fällen durchaus nothwendig, die Auflösung der Chlorverbindung im Wasser durch eine Säure etwas sauer zu machen, bevor man durch eine Silberoxydauf-

lösung das Chlor fällt; man wählt dazu gewöhnlich verdünnte Salpetersäure. Die Anwendung derselben hat auch durchaus keine nachtheilige Folgen, wenn die Auflösung der Chlorverbindung ziemlich verdünnt, und die Salpetersäure nicht sehr concentrirt ist.

Sehr häufig muss man bei der Bestimmung des Chlors in Auflösungen, die mit demselben verbundenen Metalle durch Schwefelwasserstoffgas fällen. Wenn man in der vom Schwefelmetall abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung niederschlagen will, so erhält man durch noch etwas darin aufgelösten Schwefelwasserstoff eine Mengung von Chlorsilber und von Schwefelsilber. Durchs Erhitzen der Flüssigkeit den Schwefelwasserstoff zu entfernen, ist nicht rathsam, da dann auch etwas Chlorwasserstoff verflüchtigt werden könnte. In der Mengung das frisch gefällte Chlorsilber von dem Schwefelsilber durch Ammoniak zu trennen, ist umständlich und macht die quantitative Bestimmung des Chlors minder sicher. Gewöhnlich setzt man zu dem Zweck etwas von einer Auflösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd hinzu, wodurch der aufgelöste Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer abgeschieden und abfiltrirt wird. Es entsteht dadurch aber ein Verlust an Chlor, da das Schwefelkupfer in Verbindung mit Chlorkupfer als eine unlösliche Verbindung niederfällt. Dasselbe ist auch der Fall, wenn ein anderes Kupferoxydsalz oder frisch gefälltes Kupferoxydhydrat oder Verbindungen ähnlicher Metalle angewandt werden. — Das beste Mittel, den aufgelösten Schwefelwasserstoff zu zerstören, ohne dabei einen Verlust von Chlor befürchten zu müssen, ist eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, die zu dem Zweck vorräthig gehalten werden kann. Durch das Zusetzen derselben wird durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff nur etwas Schwefel abgeschieden, der kein Chlor enthält und abfiltrirt werden kann. Dann erst wird durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber niedergeschlagen.

Wenn man in einer auflöslichen Chlorverbindung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber abgeschieden hat, bestimmt man in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Menge der Metalle, welche mit dem Chlor verbunden waren und nun in salpetersaure Oxyde verwandelt worden sind. Es geschieht dies nach Methoden, die früher schon umständlich angegeben worden sind. Ehe man indessen die Metalloxyde abscheidet, ist

es in den meisten Fällen nöthig, das überschüssig hinzugesetzte Silberoxyd aus der Auflösung zu entfernen. Man setzt daher zu der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit Chlorwasserstoffsäure, und filtrirt das gefällte Chlorsilber ab. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man darauf die Menge der Metalloxyde.

Trennung des Chlors vom Chlorwasserstoff. — Man bestimmt in der Flüssigkeit die Menge des Chlors durch Quecksilber, Silber oder durch Quecksilberchlorür nach den oben angeführten Methoden, setzt zu der filtrirten Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd, und berechnet die Menge der Chlorwasserstoffsäure aus der des erhaltenen Chlorsilbers.

Köne bedient sich folgender Methode: Man löst in der zu untersuchenden Flüssigkeit schwefelsaures Kali in hinreichender Menge auf, damit die Chlorwasserstoffsäure mit diesem Chlorkalium und zweifach-schwefelsaures Kali bilden kann; dann dunstet man im Dunklen das freie Chlor davon vorsichtig ab, worauf das Chlor des Chlorkaliums durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt wird.

Bestimmung des Chlors in flüchtigen Chlorverbindungen. — Sollen sehr flüchtige Chlorverbindungen, wie z. B. Verbindungen des Chlors mit Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsenik, Chrom, Titan, Antimon, Zinn u. s. w., analysirt werden, so löst man sie in Wasser auf; die meisten derselben, wenn sie auch durch Wasser zersetzt werden, lassen sich doch darin zu einer klaren Flüssigkeit auflösen. Nur einige dieser Verbindungen, wie z. B. die des Chlors mit Schwefel, und eine Verbindung des Chlors mit Selen, setzen bei der Behandlung mit Wasser Schwefel und Selen ab, so wie auch Phosphorchlorür gewöhnlich bei der Behandlung mit Wasser etwas aufgelösten Phosphor absetzt, und Tellurchlorür, aufser tellurichter Säure auch noch metallisches Tellur ungelöst zurücklässt.

Mit den sich ganz in Wasser auflösenden Verbindungen verfährt man dann ganz auf die Weise, wie mit der Auflösung solcher Chlormetalle, die durch Wasser nicht zersetzt werden. Man versetzt gewöhnlich die Flüssigkeit mit etwas Salpetersäure, fügt dann zur Bestimmung des Chlors eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, und bestimmt die Substanz, welche mit dem Chlor in der zu untersuchenden Verbindung enthalten ist, nachdem man vorher das überschüssig

zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden hat.

Es sind indessen sowohl bei der Abwägung dieser sehr flüchtigen Chlormetalle, als auch bei der Mischung derselben mit Wasser, Schwierigkeiten zu beseitigen, wenn hierbei kein Verlust stattfinden soll. Da nämlich die flüchtigen Chlorverbindungen beim Zutritt der Luft stark dampfen, so muss das Abwägen derselben beim Ausschluss der atmosphärischen Luft geschehen. Bei der Vermischung mit Wasser muss man besonders vorsichtig sein, da hierbei fast alle diese Verbindungen sehr viel Wärme entwickeln, wodurch leicht ein Theil der entstehenden Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden kann. Am besten ist es daher, beim Abwägen und bei der Behandlung der flüchtigen und zugleich flüssigen Chlorverbindungen mit Wasser auf folgende Weise zu verfahren: Man bläst aus ziemlich dünnem Glase eine kleine Glaskugel mit einem langen Halse, der sich in eine lange, feine Spitze endigt. Wenn diese Glaskugel gewogen ist, füllt man sie auf die Weise mit der flüchtigen Chlorverbindung, dass man sie so stark, als es das dünne Glas nur aushalten kann, erhitzt, und den Hals in die flüchtige Chlorverbindung taucht, welche dann in die nach und nach kälter werdende Glaskugel steigt. Hierauf nimmt man die Glaskugel heraus, trocknet die Spitze derselben sorgfältig, und bestimmt das Gewicht der gefüllten Glaskugel, wodurch man die Menge der Verbindung erfährt, die zur Untersuchung angewandt wird. Die Spitze der Glaskugel muss so fein sein, dass während des Abwägens Nichts dadurch verdampfen kann. Man legt darauf die Glaskugel in eine Flasche mit Wasser, welche mit einem Glasstöpsel luftdicht verschlossen werden kann, und schüttelt diese, bis die dünne Glaskugel zerbricht; es kann sich dann die Chlorverbindung mit dem Wasser mischen, ohne dass etwas von derselben oder von der entstandenen Chlorwasserstoffsäure verloren geht, wenn man Sorge trägt, dass der Glasstöpsel nicht bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Wasser abgeschleudert wird. Nach vollständigem Erkalten giefst man die Flüssigkeit sorgfältig aus der Flasche, so dass die Glasstücke zurückbleiben, und spült diese und die Flasche vollständig mit Wasser aus.

Ist die sehr flüchtige Chlorverbindung nicht flüssig, sondern fest, wie Phosphorchlorid, so ist das Abwägen schwerer. Man bringt dann so gut, als es sich thun lässt, die Verbindung in eine kleine Flasche, die mit einem gläsernen Stöpsel verschlossen

werden kann, und die tarirt worden ist, wägt sie mit dem Stöpsel, und bringt sie dann ohne denselben in die gröfsere, Wasser enthaltende Flasche, die darauf sogleich verschlossen wird.

Auf dieselbe Weise können zur Analyse auch diejenigen flüssigen Chlorverbindungen abgewogen werden, welche sich durch eine geringe Hitze leicht zersetzen, und sich deshalb nach der eben angeführten Methode nicht in eine kleine Glaskugel bringen lassen.

Die meisten dieser flüchtigen Chlorverbindungen werden durch das Wasser auf die Weise zersetzt, dass der Wasserstoff derselben mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure bildet, und der Sauerstoff derselben den mit Chlor verbundenen Körper oxydirt, und damit in den meisten Fällen eine Säure bildet, die sich im Wasser oder in der entstandenen Chlorwasserstoffsäure auflöst. Kennt man den Sauerstoffgehalt der entstandenen oxydirten Substanz, so ergiebt sich dann die Zusammensetzung der Chlorverbindung sehr leicht. Kennt man den Sauerstoffgehalt derselben nicht, so braucht man nur die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure zu bestimmen, indem man sie durch eine Silberoxydauflösung als Chlorsilber fällt. Es ergiebt sich dann nicht nur die Menge des mit dem Chlor verbundenen Körpers durch den Verlust, und dadurch die Zusammensetzung der Chlorverbindung, sondern man kann auch dadurch den dem Chlorgehalt entsprechenden Sauerstoffgehalt des durch Zersetzung des Wassers entstandenen Oxyds leicht berechnen, wenn dieser nicht bekannt ist.

Bei diesen Untersuchungen kann man die Richtigkeit des gefundenen Resultats mit grofser Sicherheit beurtheilen. Hat man die Menge des Chlors, so wie die Menge des mit demselben verbunden gewesenen Körpers als Oxyd bestimmt, so giebt der Ueberschuss die Menge des Sauerstoffs an, welche zur Oxydation des Körpers nothwendig war. Diese Sauerstoffmenge muss, wenn die Untersuchung mit Umsicht und Genauigkeit ausgeführt worden ist, genau ein Aequivalent von der gefundenen Chlormenge sein.

Wenn die Zusammensetzung der flüchtigen Chlorverbindungen durch die angeführten Schlüsse gefunden werden soll, so muss man sich hüten, sie auf flüchtige Chlorverbindungen auszudehnen, bei deren Bereitung ein sauerstoffhaltiger Körper angewandt worden ist. Denn diese können Verbindungen sein, die neben einem reinen Chlorid eine Sauerstoffsäure oder ein Oxyd

desselben Metalles enthalten, welches im Chlorid enthalten ist. Man kann die Gegenwart der Sauerstoffsäure oder des Oxyds häufig auf keine andere Weise leicht beweisen, als dass man eine gewogene Menge der Verbindung in Wasser auflöst, und die Menge der entstandenen Chlorwasserstoffsäure, so wie die Menge der in der Auflösung enthaltenen Sauerstoffsäure oder des Oxyds bestimmt. Berechnet man aus ersterer den Gehalt an Chlor, aus letzterer den Gehalt des Metalles, und erhält man einen ansehnlichen Verlust, so kann dieser nur aus Sauerstoff bestehen, der mit einem Theile des Metalles eine Säure oder ein Oxyd gebildet hat.

Der Gang der Untersuchung der im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen, wie er oben angegeben worden ist, passt zwar für den gröfsten Theil derselben; bei einigen jedoch muss man etwas anders verfahren. Es sollen die Verbindungen des Chlors nach und nach aufgeführt werden, deren Untersuchung einen anderen Gang erfordert.

Bei der Analyse mehrerer im Wasser auflöslichen Chlorverbindungen ist es nämlich nöthig, dass man das entstandene Oxyd, oder die entstandene Sauerstoffsäure entfernt oder quantitativ bestimmt, bevor man aus der Auflösung durch Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber fällt. Wenn diese Verbindungen durch das Wasser in Oxyde oder Sauerstoffsäuren verwandelt werden, so kann es bisweilen geschehen, dass beim Hinzusetzen eines Ueberschusses von Silberoxydauflösung, neben dem Chlorsilber, eine Verbindung des Silberoxyds mit dem entstandenen Oxyd oder der entstandenen Säure gefällt wird. Diese Verbindung ist manchmal in hinzugesetzter freier Salpetersäure sehr schwer auflöslich; manchmal hingegen löst sie sich sehr leicht darin auf.

Trennung des Chlors vom Phosphor und Arsenik. — Werden beide Chlorverbindungen des Phosphors, so wie die Chlorverbindung des Arseniks, durch Wasser zersetzt, so braucht man nur zu der Auflösung, vor dem Zusetzen der Silberoxydauflösung, eine hinreichende Menge von Salpetersäure hinzuzusetzen, damit das gefällte Chlorsilber frei von phosphorsaurem und arsenichtsaurem Silberoxyd bleibt. Auch in der Auflösung des flüssigen Chlorphosphors, welcher der phosphorichten Säure analog zusammengesetzt ist, verhindert ein Zusatz von Salpetersäure, wenn nachher eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzugesetzt wird, die Reduction des Silbers durch die phosphorichte Säure. Die Menge der Salpeter-

säure darf in diesem Falle aber nicht zu gering sein, denn sonst findet eine theilweise Reduction des Silbers statt. — Die Chlorverbindung des Arseniks scheidet bei der Auflösung arsenichte Säure aus, zu deren Auflösung, welche nothwendig ist, wenn die Menge des Chlors bestimmt werden soll, man am besten verdünnte Schwefelsäure anwendet, da verdünnte Salpetersäure in dieser Hinsicht sehr wenig wirksam ist.

Trennung des Chlors vom Schwefel. — Aus den Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel scheidet sich ein Theil desselben bei der Behandlung mit Wasser milchicht ab, der andere Theil verwandelt sich in Schwefelsäure und in unterschweflichte Säure, welche wiederum sich in schweflichte Säure und in sich absetzenden Schwefel zersetzt. Es dauert sehr lange, ehe die Zersetzung der unterschweflichten Säure ganz vollendet ist. Will man in der vom Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit die darin enthaltene Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, so erhält man gewöhnlich einen braunen Niederschlag, weil, ungeachtet einer langen Einwirkung des Wassers auf den Chlorschwefel, in der Flüssigkeit noch etwas unzersetzte unterschweflichte Säure enthalten ist, wodurch mit dem Chlorsilber auch Schwefelsilber gefällt wird. Man muss dann die erhaltene Mengung von Chlorsilber mit Schwefelsilber längere Zeit mit reiner Salpetersäure von mäfsiger Stärke digeriren lassen, wodurch das Schwefelsilber oxydirt, das Chlorsilber hingegen nicht angegriffen wird. Dies ist besser, als die Mengung im noch feuchten Zustande mit Ammoniak zu übergiefsen, welches das Schwefelsilber nicht angreift, das Chlorsilber hingegen auflöst; aus der Auflösung in Ammoniak kann dann das Chlorsilber durch Uebersättigung vermittelst einer Säure wiederum gefällt werden. — Der Gehalt an Schwefel lässt sich bei einer solchen Analyse nur durch den Verlust finden.

Weit genauer als der Gehalt des Chlors kann in den Verbindungen des Schwefels mit dem Chlor der Schwefelgehalt gefunden werden. Die beste Methode, denselben zu bestimmen, ist, den Chlorschwefel, nachdem er auf die oben S. 574 angeführte Methode abgewogen worden ist, in eine Flasche zu bringen, welche rauchende Salpetersäure enthält, und welche mit einem Glasstöpsel sehr gut verschlossen werden kann. Nachdem durchs Schütteln die Glaskugel, welche den Chlorschwefel enthält, zerbrochen ist, löst sich derselbe in der Säure in kurzer Zeit sehr leicht und gewöhnlich ohne Schwefelrückstand auf, wenn

darin nicht sehr viel überschüssiger Schwefel enthalten war. Nach gehöriger Verdünnung mit Wasser wird nach einiger Zeit der Schwefel, welcher sich ungelöst abgeschieden hat, abfiltrirt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird die entstandene Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum gefällt, und die Schwefelmenge aus der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Den Chlorgehalt des Chlorschwefels findet man bei dieser Methode durch den Verlust; denn bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf den Chlorschwefel verwandelt sich nicht die ganze Menge desselben in Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des Chlors wird daher durch salpetersaure Silberoxydauflösung nicht als Chlorsilber gefällt.

Die höchste Chlorverbindung des Schwefels, die der Schwefelsäure entsprechend zusammengesetzt ist, auch Schwefelsäure enthält und als schwefelsaures Schwefelchlorid betrachtet werden kann, lässt sich leicht analysiren, da sie im Wasser leicht und vollständig auflöslich ist, und die Auflösung sich wie eine Auflösung von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verhält. Man versetzt sie daher zuerst mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, bestimmt die Menge des Chlorsilbers, entfernt das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und fällt dann durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde.

Trennung des Chlors vom Selen. — Wenn man die Verbindungen des Chlors mit dem Selen in Wasser auflöst, so bildet sich Chlorwasserstoffsäure und selenichte Säure. Aus Selenchlorür scheidet sich aufserdem ein Theil des Selens ab, während ein anderer in selenichte Säure verwandelt wird. Man lässt das abgeschiedene Selen längere Zeit mit dem Wasser digeriren, weil es lange etwas Chlor behält, dann filtrirt man es auf einem kleinen gewogenen Filtrum und bestimmt die Menge desselben. — Aus der Auflösung der Chlorwasserstoffsäure und der selenichten Säure fällt man zunächst die erstere vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlorsilber, nachdem man vorher Salpetersäure zu der Auflösung gesetzt hat; darauf giefst man unmittelbar die Flüssigkeit vom Niederschlage ab. Man muss es vermeiden, einen zu grofsen Ueberschuss von Silberoxydauflösung anzuwenden, weil, besonders wenn die Auflösungen nicht sehr verdünnt sind, sich selenichtsaures Silberoxyd bildet, das im Wasser unlöslich und selbst in freier Salpetersäure sehr schwerlöslich ist. Es ist deshalb nothwendig, den Niederschlag des

Chlorsilbers mit heifser Salpetersäure und darauf mit heifsem Wasser zu digeriren, die Flüssigkeit abzugiefsen, und dies so lange zu wiederholen, bis dass das Abfiltrirte nicht mehr durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure getrübt wird. Es dauert sehr lange, ehe auf diese Weise das Chlorsilber von jeder Spur von selenichtsaurem Silberoxyd gereinigt wird. Bei den oft wiederholten Digestionen mit heifser Salpetersäure ist es nicht zu vermeiden, dass eine Spur von Chlorsilber aufgelöst wird.

Aus der ersten vom Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeit setzt sich häufig beim Erkalten und bei längerem Stehen krystallisirtes selenichtsaures Silberoxyd ab, das durch Vermischung des späteren salpetersauren Aussüfsungswassers, besonders beim Erwärmen, aufgelöst wird, worauf die Auflösung filtrirt werden kann. Man fällt darauf das überschüssig zugesetzte Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und dann die selenichte Säure nach der S. 439 angeführten Methode.

Da wegen der Schwerlöslichkeit des selenichtsauren Silberoxyds die Flüssigkeiten, welche selenichte Säure enthalten, sehr verdünnt werden müssen, so ist es beschwerlich, aus ihnen das Selen zu reduciren, wenn man sie nicht durch Abdampfen concentrirt. Hat man daher hinreichend von der zu untersuchenden Chlorverbindung, so ist es vortheilhaft, eine neue Menge blofs zur Bestimmung des Selens anzuwenden.

Die Bestimmung des Chlorgehalts durch salpetersaure Silberoxydauflösung hat jedoch wegen der Bildung des selenichtsauren Silberoxyds einige Schwierigkeiten, und man kann die Untersuchung auch auf die Weise einrichten, dass man in der wässerigen Auflösung zuerst die selenichte Säure als Schwefelselen vermittelst Schwefelwasserstoffgas fällt, und aus diesem das Selen nach der S. 441 angegebenen Methode bestimmt. In der vom Schwefelselen abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man jede Spur des aufgelösten Schwefelwasserstoffs durch etwas schwefelsaure Eisenoxydauflösung (S. 572), worauf die Bestimmung des Chlors durch salpetersaure Silberoxydauflösung als Chlorsilber ohne alle Schwierigkeiten geschehen kann.

Trennung des Chlors vom Tellur. — Das Tellurchlorid wird durch das Wasser milchicht, indem sich tellurichte Säure abscheidet, welche durch die entstandene Chlorwasserstoffsäure nur zum kleinsten Theil aufgelöst wird. Setzt man indessen zum Wasser eine gehörige Menge verdünnter Schwefelsäure, so bleibt die tellurichte Säure aufgelöst. Man kann dann

aus der Auflösung die entstandene Chlorwasserstoffsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber fällen, und darauf, nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds aus der filtrirten Flüssigkeit vermittelst Chlorwasserstoffsäure, die tellurichte Säure in derselben durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. — Auf diese Weise hat man bei der Bestimmung des Chlors nicht mit den Schwierigkeiten zu kämpfen, wie dies beim Chlorselen der Fall ist, da das tellurichtsaure Silberoxyd weit leichter in freien Säuren löslich ist, als das selenichtsaure Silberoxyd.

Das Tellurchlorür setzt bei der Behandlung mit Wasser ein Gemenge von grauer Farbe ab, welches aus metallischem Tellur und aus tellurichter Säure besteht. Setzt man zum Wasser eine gehörige Menge von verdünnter Schwefelsäure, so bleibt nur fein zertheiltes schwarzes metallisches Tellur ungelöst zurück, welches auf einem gewogenen Filtrum filtrirt wird. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit kann man durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen, und darauf nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds die aufgelöste tellurichte Säure durch schweflichtsaures Ammoniak bestimmen. Man erhält dann eben so viel Tellur, als sich im Anfange des Versuches metallisch abgeschieden hatte.

Trennung des Chlors vom Titan, Zinn und Antimon. — Setzt man zu einer Auflösung von Zinnchlorid oder Titanchlorid in Wasser, selbst wenn die Auflösung durch Salpetersäure sauer gemacht worden ist, eine Silberoxydauflösung hinzu, so wird Zinnoxyd-Silberoxyd, oder auch titansaures Silberoxyd, das sich durch Salpetersäure nicht gut auflösen lässt, neben dem Chlorsilber gefällt. — Man muss daher durch die Auflösung des Zinnchlorids einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leiten, um das Zinnoxyd als Schwefelzinn zu fällen. Da aber das dem Zinnoxyd entsprechende Schwefelzinn durch Schwefelwasserstoffgas nicht schnell, und nur dann vollständig gefällt wird, wenn die Auflösung etwas erwärmt wird, wodurch leicht Spuren von Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt werden können, so muss die Fällung und die Digestion in einer Flasche geschehen, welche verkorkt werden kann. Wenn man zu der Auflösung etwas verdünnte Schwefelsäure gesetzt hat, so scheidet sich das Schwefelzinn besser ab, und die Digestion in einer verschlossenen Flasche ist nicht nöthig. Hat sich nun nach längerer Zeit alles Schwefelzinn abgesetzt, so wird es abfiltrirt und auf die Weise quantita-

tiv bestimmt, wie es S. 284 angegeben worden ist. In der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst durch schwefelsaure Eisenoxydauflösung der aufgelöste Schwefelwasserstoff zerstört, und dann das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt.

Die Auflösung des Titanchlorids in Wasser ist etwas milchicht; dies rührt von etwas Titansäure her, welche bei der Vermischung des Titanchlorids mit Wasser durch die dadurch entwickelte Wärme ausgeschieden worden ist. Die Titansäure fällt man zuerst durch Ammoniak, wobei ein Ueberschuss des Fällungsmittels vermieden werden muss; darauf stellt man das Ganze so lange an einen sehr mäfsig erwärmten Ort, bis man in der Flüssigkeit das Ammoniak nicht mehr durch den Geruch bemerken kann, und filtrirt dann die Titansäure. Die von der Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit macht man durch Salpetersäure sauer, und fällt darauf mit salpetersaurer Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber.

Soll flüchtiges Antimonchlorid, welches der Antimonsäure entspricht, untersucht werden, so muss zu dem Wasser, durch welches die Chlorverbindung zersetzt werden soll, so viel Weinsteinsäure hinzugesetzt werden, dass nach der Zersetzung die Flüssigkeit klar bleibt. Man fällt dann zuerst die Antimonsäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelantimon; dies wird dann auf die Weise weiter untersucht, wie es S. 295 gezeigt worden ist. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit etwas schwefelsaurer Eisenoxydauflösung, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff zu zerstören, und fällt nach Abscheidung des Schwefels das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Besser ist es freilich, die Anwendung der Weinsteinsäure zu vermeiden. Es kann dies auch geschehen, wenn man, nach Behandlung des Chlorids mit Wasser, durch die durch ausgeschiedenes Antimonsäurehydrat milchichte Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis alles Antimon in Schwefelantimon verwandelt worden ist (S. 294).

Auf dieselbe Weise untersucht man die Chlorverbindung des Antimons, welche der antimonichten Säure entspricht, oder die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure (Butyrum Antimonii). Bei der Untersuchung dieser Verbindung hat man weniger zu besorgen, dass während der Zersetzung durch Wasser ein Verlust entstehe. Das Abwägen derselben und das Auflösen

in Wasser kann daher auf die gewöhnliche Weise geschehen, und man hat hierbei nicht nöthig, jene Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, welche S. 574 angegeben worden sind.

Trennung des Chlors vom Niob, Pelop und Tantal. — Die Verbindungen dieser Metalle mit Chlor sind die einzigen, welche durch die Behandlung mit Wasser metallische Oxyde bilden, die in der zugleich entstandenen Chlorwasserstoffsäure gar nicht löslich sind. Die beste Methode, das Niobchlorid zu analysiren, ist daher die, es mit vielem Wasser zu behandeln. Die ausgeschiedene Niobsäure bildet zwar ein milchichtes Gemenge mit der Flüssigkeit; erhitzt man aber das Ganze, so scheidet sich die Säure als coagulirte Flocken, ähnlich dem Chlorsilber, aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält alle Chlorwasserstoffsäure und keine Spur von Niobsäure. Man wäscht so lange mit heifsem Wasser aus, bis die filtrirte Flüssigkeit nicht mehr durch salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, und fällt dann aus derselben den Chlorgehalt als Chlorsilber. Beim Erhitzen muss man vorsichtig sein, denn ist das Chlorid nicht mit sehr vielem Wasser übergossen worden, so kann beim Erhitzen sich etwas Chlorwasserstoffsäure verflüchtigen. — Auch aus dem Pelopchlorid, wenn dasselbe mit vielem Wasser übergossen und damit erhitzt wird, sondert sich die Säure ebenfalls vollständig, aber nicht in coagulirten Flocken ab; die Säure läuft aber langsam durchs Filtrum. Dessen ungeachtet ist diese Methode der Untersuchung immer noch die beste. — Das Tantalchlorid kann aber nicht durch Erhitzen mit Wasser vollständig zerlegt werden. Die abgeschiedene Tantalsäure geht gern etwas opalisirend durchs Filtrum und ist durch langes Aussüfsen mit Wasser schwer von aller Chlorwasserstoffsäure zu befreien. Dagegen kann das Tantalchlorid am besten durch vieles Wasser zersetzt werden, zu welchem Ammoniak hinzugefügt worden ist. Die Säure scheidet sich dadurch vortrefflich schon in der Kälte in geronnenen Flocken aus und kann durch Auswaschen ganz rein erhalten werden, während der ganze Chlorgehalt des Chlorids in der abfiltrirten Flüssigkeit enthalten ist, und nach der Uebersättigung mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber erhalten werden kann. Diese Methode kann aber weder beim Pelopchlorid, noch weit weniger beim Niobchlorid angewandt werden. Die ammoniakhaltige Flüssigkeit ist nicht ohne Einfluss auf die Pelop- und Niobsäure, löst etwas von ihnen auf, und bildet damit Verbindungen, von denen die Flüs-

sigkeit durchs Filtriren nicht zu trennen ist. Dies ist vorzüglich bei der Zersetzung des Niobchlorids durch Ammoniak der Fall.

Trennung des Chlors von Molybdän und Wolfram. — Die Trennung der Chlorwasserstoffsäure von der Molybdänsäure in den wässerigen Auflösungen des Chlormolybdäns ist mit ähnlichen Schwierigkeiten verknüpft, wie die der Chlorwasserstoffsäure von der selenichten Säure (S. 578), da das molybdänsaure Silberoxyd selbst in heifser Salpetersäure sehr schwerlöslich ist. Man verfährt auf ähnliche Weise, wie bei der Untersuchung des Chlorselens. Das erhaltene geschmolzene und gewogene Chlorsilber muss mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, das reducirte Silber abfiltrirt, die filtrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt werden, um zu sehen, ob es rein von molybdänsaurem Silberoxyd sei. Ist es damit verunreinigt gewesen, so erhält man in der Auflösung einen braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän.

Will man die Auflösung des Chlormolybdäns in Wasser zuerst mit Schwefelwasserstoffgas behandeln, um die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän zu bestimmen, und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber abzuscheiden, so ist es schwer, aus der Auflösung die Molybdänsäure vollständig als Schwefelmolybdän zu fällen. Man verfährt wie S. 354 angeführt worden ist, versetzt die vom Schwefelmolybdän abfiltrirte Flüssigkeit mit etwas schwefelsaurer Eisenoxydauflösung, und fällt darauf die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber. — Besser gelingt zuweilen die Abscheidung des Schwefelmolybdäns, wenn man die Auflösung mit Ammoniak sättigt, Schwefelammonium hinzufügt, und dann das Schwefelmolybdän durch verdünnte Salpetersäure oder Essigsäure fällt. Die filtrirte Flüssigkeit behandelt man mit schwefelsaurer Eisenoxydauflösung, und fällt dann das Chlor als Chlorsilber.

Was die Trennung der Wolframsäure von der Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung des Chlorwolframs betrifft, so ist diese so schwierig, dass man sich begnügen muss, blofs die Wolframsäure zu bestimmen, was sehr leicht auf die Weise geschehen kann, dass man die Auflösung des Chlorwolframs mit Ammoniak übersättigt, sie zur Trockniss abdampft, und die

trockene Masse glüht, worauf Wolframsäure zurückbleibt. Würde man die ammoniakalische Auflösung des Chlorwolframs durch Salpetersäure sauer machen, so würde zwar Wolframsäure, aber nicht die ganze Menge derselben, gefällt werden, und würde man zu der abfiltrirten Flüssigkeit salpetersaure Silberoxydauflösung hinzufügen, so würde Chlorsilber mit wolframsaurem Silberoxyd niedergeschlagen werden, welche beide nicht durch Salpetersäure zu trennen sind. — Die Untersuchung von keiner Chlorverbindung ist daher ohne Zweifel so schwierig, wie die des Chlorwolframs, weil noch keine Methode bekannt ist, die Chlorwasserstoffsäure von der Wolframsäure zu trennen. Es könnte vielleicht am besten noch auf die Weise glücken, dass man das mit Wasser behandelte Chlorwolfram in einer tubulirten Retorte einer Destillation unterwirft, und das Destillat sorgfältig sammelt. Man führt die Destillation bis zur Trockniss. Es destillirt Chlorwasserstoffsäure über, während die Wolframsäure zurückbleibt. Da aber die stärkste Chlorwasserstoffsäure oft zuletzt sich verflüchtigt, so muss man nach dem gänzlichen Erkalten der Retorte durch den Tubus Wasser in dieselbe bringen, und von Neuem destilliren, und dies, um alle Chlorwasserstoffsäure überzutreiben, so oft wiederholen, bis das Destillat durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. In den Destillaten bestimmt man die Menge der Chlorwasserstoffsäure oder vielmehr des Chlors als Chlorsilber. Die Wolframsäure wird mit Wasser aus der Retorte gespült, das Wasser abgedampft, die Säure aber geglüht und gewogen.

Trennung des Chlors vom Chrom. — Die Auflösung des Chromchlorids muss ammoniakalisch gemacht werden, und zwar muss man unmittelbar nach der Behandlung des Chlorids mit Wasser Ammoniak hinzufügen, damit durch Einwirkung der freien Chlorwasserstoffsäure auf Chromsäure sich nicht Chlor bilde. Besser ist es daher, man löst das Chlorid gleich in Wasser auf, zu welchem man Ammoniak gesetzt hat. Man macht darauf die ammoniakalische Auflösung durch Salpetersäure sauer und versetzt sie mit salpetersaurer Silberoxydauflösung. Mit dem Chlorsilber fällt häufig, besonders aus nicht zu verdünnten Auflösungen, schwerlösliches chromsaures Silberoxyd, das aber durch verdünnte Salpetersäure und heifses Wasser leicht aufgelöst werden kann. Aus der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit kann man das überschüssige Silberoxyd durch Schwefelwasserstoffgas fällen, wodurch auch die Chrom-

säure zu Chromoxyd reducirt wird, welches durch Ammoniak niedergeschlagen werden kann.

Was die Analyse des Chromchlorürs betrifft, so ist zu bemerken, dass, nach Péligot's Erfahrungen, in der Auflösung des neutralen grünen Chromchlorürs durch salpetersaures Silberoxyd nicht der ganze Chlorgehalt als Chlorsilber gefällt werden kann, sondern nur zwei Drittel desselben; aus der blauen Modification hingegen kann auf diese Weise der ganze Chlorgehalt niedergeschlagen werden (Thl. I, S. 551). In jedem Fall muss man daher aus den Auflösungen des Chromchlorürs zuerst durch Ammoniak das Chromoxyd, und darauf in der filtrirten und durch Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber fällen.

Das unlösliche pfirsichrothe Chromchlorür kann durch langes fortgesetztes Erhitzen mit Ammoniak gänzlich, aber freilich nur sehr langsam zersetzt werden.

Trennung des Chlors vom Quecksilber. — In den Auflösungen des Quecksilberchlorids darf nicht zuerst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt werden. Das Chlorsilber würde dann mit etwas Quecksilberchlorür verbunden niederfallen. Man fällt daher in der Auflösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelquecksilber, zerstört in der abfiltrirten Flüssigkeit durch schwefelsaure Eisenoxydlösung den überschüssigen Schwefelwasserstoff und fällt dann erst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber.

Bestimmung des Chlors in unlöslichen Verbindungen. — Einige chlorhaltige Verbindungen sind in Wasser unlöslich, doch lösen sich mehrere in Säuren auf. Es ist dies letztere bei manchen Verbindungen von Chlormetallen mit Metalloxyden der Fall. Hat man eine solche Verbindung zu untersuchen, so verdünnt man nach dem Auflösen in einer Säure das Ganze mit Wasser, und versetzt es mit einer Silberoxydauflösung, um durch Fällung von Chlorsilber den Chlorgehalt auf dieselbe Weise zu bestimmen, wie bei den in Wasser auflöslichen Chlorverbindungen. Als Auflösungsmittel nimmt man gewöhnlich Salpetersäure. Wenn die Verbindung hierdurch in der Kälte aufgelöst wird, so ist die Anwendung dieser Säure von keinem Nachtheil. Wenn indessen die Auflösung nur in der Wärme geschieht, so kann sich leicht ein kleiner Theil des Metalls, das mit dem Chlor verbunden ist, durch die Salpetersäure oxydiren und Chlor ausgetrieben werden. Dies geschieht je-

doch nur in sehr wenigen Fällen, vorzüglich dann, wenn man die Chlorverbindung mit einem grofsen Ueberschuss von Salpetersäure bis zur Trockniss abdampft, wodurch man überhaupt sehr viele Chlormetalle in salpetersaure Oxyde verwandeln kann. Hat man die Verbindung durch warme Digestion mit nicht concentrirter, sondern mit verdünnter Salpetersäure in einer Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel aufgelöst, und diese erst nach völligem Erkalten geöffnet, so wird man, nach Verdünnung mit Wasser, durch salpetersaure Silberoxydauflösung wohl fast immer die ganze Menge des Chlors als Chlorsilber erhalten.

Einige in Wasser unlösliche Chlormetalle lösen sich auch in verdünnten Säuren nicht auf, wie z. B. Chlorsilber und Quecksilberchlorür. Will man in einer kleinen Quantität von Chlorsilber die Menge des Silbers mit Genauigkeit bestimmen, so muss man es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzen; es wird dadurch regulinisches Silber gebildet, während Chlorwasserstoffgas entweicht. Man bedient sich hierzu eines solchen Apparates, wie er S. 150 abgebildet ist; das Chlorsilber wird in die Kugel *e* gelegt und mit dieser gewogen. Man hat es entweder vorher bei 100° C. getrocknet, oder in einem Porcellantiegel geschmolzen. Das geschmolzene Chlorsilber kann mit einem scharfen Messer in Spähne geschnitten werden, welche man leicht in eine Glaskugelröhre bringen kann. Man entwickelt dann auf die gewöhnliche Weise das Wasserstoffgas, und es verwandelt sich das Chlorsilber schon bei einer nicht sehr starken Hitze in metallisches Silber. Wenn kein Chlorwasserstoffgas mehr entweicht, was man daran sehen kann, dass keine weifsen Nebel mehr erzeugt werden, wenn man einen Glasstab, mit Ammoniak befeuchtet, an die Mündung der Glasröhre hält, so lässt man das Ganze erkalten und wägt das metallische Silber. Man kann auch die Operation in einem kleinen Porcellantiegel vornehmen, und sich zur Reduction eines Apparates bedienen, wie er Seite 80 abgebildet ist. Diese geht jedoch in einem Porcellantiegel schwieriger von statten, da das Wasserstoffgas mit einer kleineren Oberfläche des Chlorsilbers in Berührung kommt, als in der Glaskugel, weshalb die Anwendung letzterer mehr anzurathen ist.

Auf dieselbe Weise kann man überhaupt die meisten der Chlormetalle, deren Oxyde durch Erhitzung in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in Metalle verwandelt werden, behandeln.

Nur ist dabei zu bemerken, dass zur Reduction der Chlormetalle durch Wasserstoffgas eine etwas gröfsere Hitze erfordert wird, als zur Reduction der entsprechenden Oxyde. Von den häufiger vorkommenden Chlormetallen pflegt man indessen nur das Chlorblei noch auf diese Weise zu behandeln, wenn man es wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht in Wasser auflösen will. Bei der Reduction des Chlorbleis durch Wasserstoffgas muss indessen eine möglichst geringe Hitze angewandt werden, weil sich bei stark erhöhter Temperatur etwas davon verflüchtigen kann.

Gewöhnlich bestimmt man auf diese Weise nur die Menge des Metalls; die der gebildeten Chlorwasserstoffsäure kann man auf die Weise erhalten, dass man die vom Metall abgeleiteten Gase in verdünntes Ammoniak leitet, und aus der Auflösung, nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure, die Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung fällt. Hat man indessen das Wasserstoffgas nicht sehr langsam über die Verbindung geleitet, so kann leicht etwas Chlorwasserstoffgas mit den Blasen des Wasserstoffgases entweichen.

Man kann das Chlorsilber noch auf andere Weise zerlegen und darin die Menge des Silbers quantitativ bestimmen. Es wird in einem kleinen Porcellantiegel mit dem doppelten Gewicht an kohlensaurem Natron, oder, was besser ist, mit dem doppelten Gewicht einer Mengung von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron in gleichen Atomverhältnissen zusammengemengt und über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt. Das Silber wird dadurch schon vollständig, unter Entweichung von Kohlensäuregas, reducirt, wenn auch das Alkali nicht ganz in Fluss kommt. Wenn kein Brausen mehr bemerkt wird, lässt man den Porcellantiegel vollständig erkalten, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser. Das Silber bleibt dann im fein zertheilten Zustande ungelöst zurück; es wird abfiltrirt, ausgesüfst, geglüht und gewogen. Diese Methode wird besonders deshalb angewandt, weil es nicht gut angeht, das geschmolzene Chlorsilber in eine Glaskugel zu bringen; sie ist vortheilhaft, wenn man bei einer Analyse das erhaltene Chlorsilber in einem Porcellantiegel geschmolzen und darauf gewogen hat, und nun bestimmen will, ob das Chlorsilber ganz rein ist. Es wird hierauf mit kohlensaurem Alkali überschüttet und geglüht, worauf sich dann leicht aus der Menge des erhaltenen Silbers ersehen lässt, ob das zur Untersuchung angewandte

Chlorsilber die richtige Zusammensetzung hatte oder nicht. — Aus der vom reducirten Silber abfiltrirten Flüssigkeit wird nach Uebersättigung derselben vermittelst Salpetersäure durch salpetersaure Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber gefällt.

Bei dieser Methode kann durch das Erhitzen des kohlensauren Alkali's im Porcellantiegel die Glasur des letzteren angegriffen und das reducirte Silber mit Porcellanmasse verunreinigt werden. Da man das Ganze nicht bis zum Schmelzen des kohlensauren Alkali's zu erhitzen braucht, so ist dies indessen nur wenig der Fall.

Eine andere Methode der Zersetzung ist folgende: Man legt auf das im Porcellantiegel geschmolzene Chlorsilber ein Stückchen reinen destillirten Zinks, bedeckt das Ganze mit einer Schicht Wasser und lässt es längere Zeit stehen. Das Chlorsilber verwandelt sich nach und nach in metallisches Silber, während im Wasser sich Chlorzink auflöst. Wenn die Reduction vollendet ist, kann man das reducirte Silber filtriren und aussüfsen, nachdem man vorher das nicht aufgelöste Zink weggenommen und abgespült hat. Es ist rathsam, zum Waschwasser einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzuzufügen, weil sich etwas basisches Chlorzink gebildet haben könnte, namentlich wenn man aus besonderen Gründen die Menge des Chlors in der filtrirten Flüssigkeit bestimmen will, was durch salpetersaures Silberoxyd geschehen kann. Wenn man nicht die Absicht hat, das Chlor von neuem zu bestimmen, kann man verdünnte Chlorwasserstoffsäure anwenden. Das metallische Silber wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gewaschen, worauf es geglüht und gewogen wird.

Wenn man nicht die Absicht hat, das an Zink gebundene Chlor von Neuem zu fällen, was gewiss auch nur in sehr wenigen Fällen nöthig sein dürfte, so kann man nach der Reduction vermittelst des metallischen Zinks, und nach Wegnahme desselben, die Flüssigkeit abgiefsen, das reducirte Silber, nachdem man es mit einem Glasstabe etwas zerrieben hat, im Porcellantiegel selbst erst mit verdünnter Säure und dann mit Wasser auswaschen, in demselben trocknen und seinem Gewichte nach bestimmen.

Ein ganz genaues Resultat giebt die Reduction des Chlorsilbers vermittelst des metallischen Zinks nicht. Selbst wenn

man dasselbe fünf Tage mit dem Chlorsilber in Berührung gelassen hat, enthält das reducirte metallische Silber noch etwas Zink und etwas Chlorsilber, die oft zusammen mehr als ein Procent vom angewandten Chlorsilber ausmachen können. Die Menge des Zinks im erhaltenen Silber ist bedeutender, wenn man bei der Reduction nur Wasser und nicht eine verdünnte Säure angewandt hat. Dagegen ist die Menge des Chlorsilbers im metallischen Silber bedeutender, wenn das Wasser Chlorwasserstoffsäure enthält; aber es ist nur eine sehr geringe Menge von Chlorsilber im Silber enthalten, wenn bei der Reduction reines Wasser angewandt worden ist.

Um das Quecksilberchlorür zu zerlegen, braucht man es nur mit einer Auflösung von reinem Kalihydrat zu digeriren. Die vom Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Chlor als Chlorkalium. Man macht die Auflösung durch Salpetersäure sauer, und versetzt sie mit salpertersaurer Silberoxydauflösung, um das Chlor als Chlorsilber zu fällen. Aus dem erhaltenen Quecksilberoxydul könnte man auf verschiedene Weise die Menge des Quecksilbers bestimmen: es ist indessen besser, eine neue Quantität des Quecksilberchlorürs im gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure und mit einer Auflösung von phosphorichter Säure zu behandeln, um nach der S. 207 gezeigten Methode, die Menge des metallischen Quecksilbers zu bestimmen.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelwasserstoffgas. — Mehrere in Wasser und in Säuren unlösliche Verbindungen von Chlor mit solchen Metallen, die aus ihren Auflösungen vollständig durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt werden, können auf die Art untersucht werden, dass man eine gewogene Menge davon im fein gepulverten Zustande in einer Flasche, die verschlossen werden kann, mit Wasser mengt, und durch das Gemenge einen Strom von Schwefelwasserstoffgas so lange leitet, bis nichts mehr davon absorbirt wird. Das Metall verwandelt sich dadurch in Schwefelmetall, und das Chlor in Chlorwasserstoffsäure, welche sich auflöst. Man filtrirt das Schwefelmetall, und setzt zu der abfiltrirten Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, um den noch aufgelösten Schwefelwasserstoff zu entfernen. Man filtrirt und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber. Aus dem erhaltenen Schwefelmetall und dem Chlorsil-

ber kann die Zusammensetzung der Substanz bestimmt werden. — Es ist hierbei nothwendig, dass, nachdem man einige Zeit Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge geleitet hat, man dasselbe umschüttelt, damit alle Theile der gepulverten Substanz mit dem Schwefelwasserstoffgas in Berührung kommen. Ob kein Gas mehr absorbirt wird, erkennt man daran, dass, nachdem man das Gemenge längere Zeit geschüttelt hat, es doch noch nach Schwefelwasserstoffgas riecht.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelammonium oder Schwefelbaryum. — Man kann die in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen noch auf eine andere Weise untersuchen, welche auch bei den Chlorverbindungen angewandt werden kann, deren Metalle aus neutralen Auflösungen durch auflösliche Schwefelverbindungen vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können, wie dies der Fall beim Mangan, Eisen, Zink und Kobalt ist. Man übergiefst zu diesem Zweck eine gewogene Menge der zu untersuchenden Chlorverbindung mit Schwefelammonium oder mit einer Auflösung von Schwefelbaryum, oder mit einer anderen auflöslichen Schwefelverbindung. Dies geschieht am besten in einer Flasche, die zu verschliefsen ist, damit das Ganze einer sehr gelinden Digestionswärme ausgesetzt werden kann. Nachdem das entstandene Schwefelmetall abfiltrirt worden ist, zersetzt man die abfiltrirte Flüssigkeit, welche Chlorammonium oder Chlorbaryum und überschüssig zugesetztes Schwefelammonium oder Schwefelbaryum enthält, vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, und fügt darauf, um allen Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit zu entfernen, eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hinzu. Nach dem Filtriren fällt man aus der Flüssigkeit durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung Chlorsilber, und bestimmt daraus die Menge des Chlors, das in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war. — Diese Methode ist aber nur für gewisse besondere Fälle zu empfehlen.

Zersetzung der Chlorverbindungen vermittelst Schwefelsäure. — Aus den meisten nicht flüchtigen Chlormetallen, die man im festen Zustand untersucht, kann man auf dieselbe Weise, wie bei den Fluorverbindungen (S. 548), durch concentrirte Schwefelsäure das Chlor als Chlorwasserstoffgas verjagen, und dann aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds die Menge des Metalls berechnen, das mit dem Chlor verbunden war; der Gehalt an Chlor ergiebt sich dann aus dem

Verlust. — Sehr viele dieser Chlormetalle werden erst bei Anwendung von Hitze durch die Schwefelsäure zersetzt; andere lassen sich dagegen gar nicht dadurch zerlegen, und noch andere werden auf eine solche Weise zerlegt, dass die quantitative Bestimmung des mit dem Chlor verbundenen Metalles dadurch nicht bewerkstelligt werden kann. Quecksilberchlorid wird durch Schwefelsäure, selbst in der Wärme, gar nicht zersetzt; Quecksilberchlorür wird in der Wärme durch Schwefelsäure, unter Entwickelung von schweflichter Säure, in Quecksilberchlorid und in schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt; Chlorgold hinterlässt bei der Behandlung mit Schwefelsäure in der Wärme metallisches Gold, während sich Chlor und Chlorwasserstoffgas entwickeln; und Zinnchlorür desoxydirt die Schwefelsäure. Die übrigen häufiger vorkommenden Chlormetalle werden aber durch die Schwefelsäure mehr oder weniger leicht, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas, in schwefelsaure Oxyde verwandelt. Am schwersten geschieht dies vielleicht beim Chlorsilber das sich erst nach wiederholter Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme und doch sehr unvollständig in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt.

Trennung flüchtiger Chlormetalle von nicht flüchtigen. — Mehrere flüchtige Chlormetalle bilden mit den Chlorverbindungen der Metalle, deren Oxyde starke Basen sind, Doppelverbindungen, in welchen oft durch Erwärmung die flüchtigen Chlorverbindungen von den nicht flüchtigen getrennt werden können. v. Bonsdorff (Poggendorff's Annalen, Bd. 17, S. 115) bediente sich dieser Methode, um die Doppelverbindungen, welche das Quecksilberchlorid mit Chlormetallen bildet, zu analysiren. Er benutzte dazu einen sehr einfachen Apparat, der aus einem, aus einer Glasröhre von ½ Zoll im Durchmesser geblasenen Kölbchen bestand, welches 6 Zoll lang war, eine Kugel an dem einen Ende, und eine kugelförmige Erweiterung am oberen Theile hatte, auch am offenen Ende etwas ausgezogen worden war, so dass hier die Mündung ungefähr ¼ Zoll im Durchmesser hielt.

Die Analyse wurde auf eine Weise bewerkstelligt, die zwar auf den ersten Blick nicht vollständig sicher erscheinen kann, die aber, sorgfältig durchgeführt, genaue und zuverlässige Resultate lieferte. Nachdem nämlich die zu untersuchende Verbindung in den tarirten Apparat gethan und gewogen worden war, wurde in die Mündung desselben ein nicht ganz dicht schliefsender Korkstöpsel

eingesteckt. Durch gelinde Erwärmung der Kugel vermittelst einer Lampe trieb man zuerst das Krystallwasser aus, damit es sich in dem oberen Theil des Kolbens sammele, wo es durch die erwähnte Erweiterung am Zurückfliefsen gehindert wurde. Dieses Wasser wurde durch Fliefspapier fortgenommen, oder auch durch sehr gelinde Erwärmung fortgetrieben, wobei entweder nichts, oder ein kaum merklicher Anflug von Quecksilberchlorid auf der unteren Seite des Kolbens zurückblieb. Nachdem die Mündung wiederum durch einen Pfropfen verschlossen worden war, wurde durch eine abermalige Erhitzung der Kugel das noch zurückgebliebene Wasser völlig ausgetrieben, und auch aus dem oberen Theile vollständig verjagt. Bei Wägung des erkalteten Apparates ergab sich dann das Gewicht des Wassers aus dem Verlust. Unter steter Verschliefsung der Mündung durch einen Pfropfen, wie zuvor, wurde darauf das Quecksilberchlorid durch stärkere Erhitzung in die Höhe getrieben, so dass sich der gröfste Theil des Sublimats noch unterhalb der kugelförmigen Erweiterung sammelte. Bei abermaliger Wägung des erkalteten Apparates fand sich dann niemals etwas vom Sublimate verflüchtigt. Durch einen Schnitt zwischen der Kugel und dem Theile der Röhre, wo das Sublimat safs, konnte man nun leicht beide Chlorverbindungen trennen und jeden Theil einzeln wägen. Da indessen dem Quecksilberchlorid noch ein oder einige Milligramme Wasser anhängen konnten, so befreite man dasselbe davon auf die Weise, dass man es über concentrirter Schwefelsäure trocknete. Wenn die rückständige Chlorverbindung ein Glühen beim Zutritt der Luft vertragen konnte, so geschah dies mit der abgeschnittenen Kugel des Kolbens. Wenn dieselbe vor und nach dem Glühen gewogen wurde, so erfuhr man, ob noch etwas Quecksilberchlorid zurückgeblieben war.

Trennung des Chlors in vanadinsauren Verbindungen. — Kleine Mengen von Chlor sind namentlich in dem in der Natur vorkommenden vanadinsauren Bleioxyd enthalten. Wie das Chlor in demselben seiner Menge nach bestimmt und das Bleioxyd von der Vanadinsäure getrennt werden kann, ist schon oben S. 363 gezeigt worden.

Trennung des Chlors in arseniksauren und phosphorsauren Verbindungen. — Auch in den in der Natur vorkommenden arseniksauren und phosphorsauren Verbindungen findet sich häufig Chlor, gewöhnlich aber nur in sehr kleinen Mengen. Sie werden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst,

und aus der Auflösung das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Wenn man nach Wegschaffung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure, die Basen von der Phosphorsäure durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure trennen will (S. 527), so darf man nicht einen unnöthigen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure angewandt haben, weil dadurch die Menge der unlöslichen Quecksilbersalze bedeutend vermehrt wird.

Ist unter den Basen Bleioxyd, so wird die Bestimmung des Chlors etwas erschwert. Man muss zu diesem Zweck die salpetersaure Auflösung mit nicht zu wenig Wasser verdünnen. Denn hat man vermittelst Silberoxydauflösung den Chlorgehalt gefällt, und will darauf durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silberoxyd entfernen, so kann leicht mit dem Chlorsilber auch schwerlösliches Chlorblei gefällt werden, besonders wenn man einen unnöthigen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat. Durch vieles Wasser, besonders durch heifses, kann aber das etwa mitgefällte Chlorblei vollständig vom Chlorsilber getrennt werden (S. 202).

Trennung des Chlors in Fluorverbindungen. — In auflöslichen neutralen Verbindungen trennt man das Chlor vom Fluor, indem man ersteres durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber abscheidet. Man entfernt darauf das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, sättigt die Flüssigkeit durch kohlensaures Natron und fällt durch Chlorcalcium das Fluor als Fluorcalcium (S. 552).

Man kann auch zuerst das Fluor durch salpetersaure Kalkerde als Fluorcalcium abscheiden, und darauf das Chlor als Chlorsilber durch salpetersaures Silberoxyd fallen. Diese Methode ist auch schon ihrer Einfachheit wegen der anderen vorzuziehen. Sie giebt genaue Resultate.

In unlöslichen Verbindungen ist die Bestimmung des Chlors und Fluors schwieriger. In den meisten Fällen wird man gezwungen sein, die Verbindung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und Kieselsäure auf die S. 559 beschriebene Weise zu zersetzen. Wasser kann dann die alkalischen Verbindungen von Fluor und Chlor, nebst den unzersetztem kohlensauren Alkali ausziehen; die aufgelöste Kieselsäure wird durch kohlensaures Ammoniak ausgeschieden, und letzteres durchs Erhitzen aus der Auflösung entfernt. Darauf fällt man aus der alkalischen Auflösung das Fluor durch salpetersaure Kalkerde, und behandelt den

Niederschlag, der aus einer grofsen Menge von kohlensaurer Kalkerde und aus Fluorcalcium besteht, auf die S. 552 beschriebene Weise. Um nicht eine so grofse Menge kohlensaure Kalkerde im Niederschlage zu erhalten, ist es anzurathen, die alkalische Flüssigkeit durch Salpetersäure der Sättigung nahe zu bringen und dann erst mit salpetersaurer Kalkerde zu fällen. — Die vom Niederschlag filtrirte Flüssigkeit übersättigt man mit Salpetersäure und fällt das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd.

Kleine Mengen von Fluor- und Chlorverbindungen kommen in der Natur mit grofsen Mengen von phosphorsauren und auch von arseniksauren Salzen vor, namentlich mit phosphorsaurer Kalkerde und mit phosphorsaurem und arseniksaurem Bleioxyd. In diesen Verbindungen ist es leicht, nach Auflösung derselben in Salpetersäure zuerst das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber, und nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds vermittelst Chlorwasserstoffsäure die Kalkerde und das Bleioxyd durch Zusetzen von Schwefelsäure und Alkohol als schwefelsaure Salze abzuscheiden. Bei der Ausscheidung des Silberoxyds als Chlorsilber muss man bei Gegenwart von Bleioxyd verhüten, dass mit demselben zugleich auch Chlorblei fällt, so wie man auch bei der Bestimmung des Chlors die Auflösung sehr verdünnen muss, um eine Fällung von Chlorblei zu verhindern. — Will man die Phosphorsäure bestimmen, so ist es am besten, die salpetersaure Auflösung einer neuen Menge der Verbindung mit Quecksilber abzudampfen, wobei das Fluor bei Behandlung der abgedampften Masse mit Wasser aufgelöst wird (S. 527).

Bestimmung der Chlorsäure und Ueberchlorsäure in ihren Verbindungen. — Was die Oxydationsstufen des Chlors und deren Verbindungen mit Basen betrifft, so hat die Untersuchung derselben oft grofse Schwierigkeiten. Bei vielen chlorsauren und überchlorsauren Salzen ist es, um die Menge des Chlors, das die Säure enthält, und die Menge des Metalls, das in dem Oxyde enthalten ist, zu bestimmen, am besten, eine gewogene Menge des Salzes anhaltend zu glühen; es verwandelt sich dies dann in Chlormetall, während Sauerstoff entweicht. Enthält nun das Salz kein Krystallisationswasser, so kann die Zusammensetzung desselben leicht aus der Menge des erhaltenen Chlormetalles berechnet werden; auch kann man aus dem Volumen des entweichenden Sauerstoffgases die Menge der Chlorsäure bestim-

men. — Diese Methode der Untersuchung kann aber nur bei solchen chlorsauren und überchlorsauren Salzen angewandt werden, die durchs Glühen vollständig in Sauerstoff und in Chlormetall zerfallen. Sie hat übrigens auch ihre Schwierigkeiten, da selbst das chlorsaure Kali sich nicht ganz vollständig in Chlorkalium und in Sauerstoffgas durch die Hitze zerlegt. Glüht man es, so ist das weggehende Gas trübe durch einen feinen Staub, welcher dem Gase folgt. Er rührt von Salztheilchen her, welche von den Gasblasen in die Höhe getrieben werden, und welche, wenn sie sehr fein sind, nicht mehr zurückfallen. Sie bestehen nicht blofs aus Chlorkalium, sondern zum Theil auch aus chlorsaurem Kali. Das Mitfolgen derselben mit dem Gase hat Marignac, der in dieser Hinsicht viele Versuche angestellt hat, um das Atomgewicht des Chlors zu bestimmen, nur dadurch verhindert, dass er das Gas durch ein langes Rohr leitete, welches eine verengte Stelle hatte, vor welcher reiner und geglühter Asbest geschoben worden war, durch welchen das Gas gleichsam filtrirt wurde. Das weggehende Sauerstoffgas ist niemals ganz frei von Chlor, jedoch ist die Menge desselben gewöhnlich sehr gering.

Die Chlorsäure kann in ihren Auflösungen durch verschiedene reducirende Substanzen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, in Chlorwasserstoffsäure verwandelt werden, und in dieser, nachdem der Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaure Eisenoxydauflösung zerstört worden, durch salpetersaure Silberoxydauflösung das Chlor als Chlorsilber bestimmt werden, aus welchem man den Gehalt an Chlorsäure berechnen kann.

In den meisten Fällen, namentlich bei der Analyse der wasserfreien chlorsauren Salze, kann die Untersuchung auch auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man in derselben die Menge der Base bestimmt, indem man sie aus der Auflösung des Salzes fällt.

Was die Ueberchlorsäure betrifft, so könnte man dieselbe in vielen Fällen als überchlorsaures Kali von anderen Substanzen trennen (S. 16).

Bestimmung der unterchlorichten Säure in unterchlorichtsauren Verbindungen. — Die reinen unterchlorichtsauren Verbindungen kommen, da sie schwer darzustellen sind, selten bei analytischen Untersuchungen vor. Man würde gewiss die Säure in ihnen am besten dadurch quantitativ bestimmen können, dass man durch reducirende Mittel sie in Chlormetalle verwandelte; man könnte dann aus dem Chlor-

gehalt derselben den der unterchlorichten Säure berechnen. Auf ähnliche Weise würde man auch die Verbindungen anderer Oxydationsstufen untersuchen können. — Weit wichtiger, besonders in technischer Hinsicht aber ist die Untersuchung der Mengungen von unterchlorichtsauren Salzen mit den ihnen entsprechenden Chlormetallen. Es sind besonders die Auflösungen des unterchlorichtsauren Natrons und Kali's, gemengt mit Chlornatrium und Chlorkalium, und ganz vorzüglich die unterchlorichtsaure Kalkerde, gemengt mit Chlorcalcium und Kalkhydrat — welche Verbindung gewöhnlich Chlorkalk genannt wird — oft zu untersuchen, da diese Verbindungen als Bleichmittel und als Zerstörungsmittel von Miasmen häufig gebraucht werden, und es deshalb wichtig ist, zu wissen, eine wie grofse Menge Chlor sie bei Behandlung mit Säuren entwickeln. Was die Untersuchung des Chlorkalks, oder vielmehr die Bestimmung des Chlors betrifft, welches von einer gewogenen Menge des Chlorkalks bei Behandlung mit Säuren entwickelt wird, so hatte Gay-Lussac früher (Annales de Chimie et de Physique, Thl. XXVI. S. 162) ein Verfahren dazu für technische Zwecke angegeben. Dieses besteht darin, dass man eine gewogene Menge des Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und damit eine bestimmte Menge einer mit Wasser verdünnten Auflösung von Indigo in Schwefelsäure entfärbt. Diese Flüssigkeiten werden in graduirten Glasröhren gemessen. Man nimmt ein bestimmtes Volumen von der einen Flüssigkeit und vermischt es mit der anderen genau abgemessenen nach und nach in kleinen Mengen, bis die Entfärbung eingetreten ist. Der Rückstand in der graduirten Röhre zeigt an, wie viel verbraucht worden war. Die gröfsere oder geringere Menge der entfärbten Indigoauflösung bestimmt die Menge des Chlors, welche durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus dem Chlorkalke ausgetrieben wird. Wenn man jedoch nicht die gehörige Vorsicht hierbei gebraucht, so giebt dieses Verfahren unsichere Resultate. Es verändert sich nämlich die mit Wasser verdünnte Indigoauflösung, wenn sie längere Zeit aufbewahrt wird; auch entweicht zuweilen etwas Chlor, das durch die Schwefelsäure der Indigoauflösung aus der Verbindung ausgetrieben wird, ehe es den Indigo entfärbt. Dies ist der Fall, wenn die Mengung sehr langsam geschieht. Der Erfolg des Resultats hängt daher bei diesem Verfahren sehr von der gröfseren oder geringeren Geschwindigkeit ab, mit welcher beide Flüssigkeiten gemischt werden.

Marezeau (Poggendorff's Annalen, Bd. XXII. S. 273) hat deshalb eine andere Methode vorgeschlagen, um für technische Zwecke den Chlorkalk auf die Menge des Chlors zu untersuchen, welche aus demselben durch Säuren entwickelt wird. Es besteht dieselbe darin, dass man eine gewogene Menge des zu untersuchenden Chlorkalks mit einer bestimmten Menge Wasser zerreibt, und davon vorsichtig nach und nach zu einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, dessen Gehalt an Quecksilber man kennt, und welche mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafs vermischt ist, so viel hinzufügt, bis der durch die Chlorwasserstoffsäure entstandene Niederschlag von Quecksilberchlorür vollständig verschwunden ist. Das Quecksilberchlorür, dessen Menge man durch den Gehalt der Quecksilberoxydulauflösung kennt, gebraucht eben so viel Chlor, als es schon enthält, um in Quecksilberchlorid verwandelt und im Wasser gelöst zu werden.

Gay-Lussac hat später (Annales de Chimie et de Physique, Thl. LX. pag. 225) die Methoden, den Chlorkalk zu untersuchen, noch mehr vervollkommnet, und zwei neue Mittel dazu in Vorschlag gebracht, nämlich eine Auflösung von arsenichter Säure in Chlorwasserstoffsäure und eine Auflösung von Kaliumeisencyanür, welche beide sich nicht, wie die Indigoauflösung, verändern, und daher lange aufbewahrt werden können. Die Auflösungen müssen so bereitet sein, dass ein gewisses Volumen eine bekannte Menge des Reactionsmittels enthält. Kurz vor dem Versuche wird die anzuwendende Lösung mit einem Tropfen einer schwefelsauren Indigoauflösung gefärbt. Man reibt den Chlorkalk mit einem bestimmten Volumen Wasser an, und untersucht, wie viel hinzugesetzt werden muss, um die blaue Farbe des Indigos zu zerstören. So lange von dem Reactionsmittel noch etwas unzersetzt ist, erhält sich die blaue Farbe; das Verschwinden derselben zeigt an, dass man genug hinzugesetzt habe. Die Einzelheiten bei der Anwendung dieser neuen Methoden sind an dem angeführten Orte ausführlich und vortrefflich beschrieben.

Es giebt noch eine Menge anderer Methoden, den Chlorkalk schnell für technische Zwecke zu probiren. Mehrere von den Methoden, die Güte des Braunsteins zu bestimmen, sind auch anwendbar, um die des Chlorkalks zu finden. Es ist dies namentlich der Fall bei der Probe von Otto vermittelst schwefelsauren

Eisenoxyduls (S. 90) und bei der von Fuchs und von Fickentscher vermittelst metallischen Kupfers und Chlorwasserstoffsäure (S. 87), welche besonders Runge auch zur Prüfung des Chlorkalks vorgeschlagen hat.

Wenn der Chlorkalk blofs aus unterchlorichtsaurer Kalkerde, gemengt mit derjenige Mengen von Chlorcalcium, die bei der Bereitung desselben entstehen muss, besteht, so könnte die Menge des Chlors, welche durch Säuren daraus entwickelt wird, wohl bei wissenschaftlichen Untersuchungen am genauesten auf die Weise bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge Chlorkalk in einem passenden Apparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und das entweichende Chlorgas durch verdünntes Ammoniak leitet. Man hat aber darauf zu achten, dass das Ammoniak stets in einem Ueberschusse vorhanden sei, damit sich selbst nicht kleine Mengen von dem gefährlichen Chlorstickstoff bilden. Man übersättigt dann die Flüssigkeit mit Salpetersäure und versetzt sie mit salpetersaurer Silberoxydauflösung, um alles Chlor als Chlorsilber zu fällen. Es kann hierzu ein solcher Apparat angewandt werden, wie er S. 462 abgebildet ist, doch hat man nicht nöthig, so viele Flaschen mit Ammoniak, wie dort angegeben, mit der Entbindungsflasche zu verbinden. Um zuletzt alles Chlor aus dem leeren Raume der Entbindungsflasche durch das Ammoniak absorbiren zu lassen, kann man sich einer Auflösung von kohlensaurem Kali bedienen; nur muss man darauf sehen, dass in der Entbindungsflasche immer ein Ueberschuss von Schwefelsäure bleibt.

Trennung der chlorsauren und überchlorsauren Salze von Chlorverbindungen. — Ist in einer Auflösung ein chlorsaures oder überchlorsaures Salz, und zugleich eine Chlorverbindung, und soll die Menge beider für sich bestimmt werden, so kann dies ohne Schwierigkeiten geschehen, wenn keine unterchlorichtsaure Verbindung zugleich auch darin enthalten ist. Man setzt zu der Auflösung, wenn sie keine freie Base enthält, salpetersaure Silberoxydauflösung, wodurch nur das Chlor der Chlorverbindung als Chlorsilber gefällt wird; man kann daher aus dem Gewichte desselben leicht den Gehalt an Chlor in der Chlorverbindung berechnen. Wenn man nun einen anderen Theil der Auflösung bis zur Trockniss abdampft, darauf glüht und wiederum in Wasser oder in sehr verdünnter Salpetersäure auflöst, und die Auflösung mit salpetersaurer Silber-

oxydauflösung versetzt, so wird sowohl das Chlor der Chlorverbindung, als auch das der chlorsauren Verbindung als Chlorsilber gefällt. Man braucht nun blofs im Chlorsilber den Gehalt an Chlor zu bestimmen, und die schon bekannte Menge des Chlors in der Chlorverbindung davon abzuziehen. Man findet auf diese Weise den Gehalt an Chlor in der chlorsauren Verbindung, woraus sich leicht die Menge der Chlorsäure berechnen lässt.

Eine sinnreiche Methode, mehrere Chlormetalle von chlorsauren Salzen zu trennen, hat schon vor längerer Zeit Chenevix angegeben. Diejenigen Chlormetalle, deren Oxyde mit Phosphorsäure unlösliche Verbindungen geben, also die Erden und die eigentlichen Metalloxyde, können aus Auflösungen durch Digestion mit frisch gefälltem und ausgewaschenem phosphorsauren Silberoxyd vollständig gefällt werden, indem nämlich Chlorsilber und das phosphorsaure Oxyd sich niederschlagen und nebst dem überschüssigen phosphorsauren Silberoxyd durch Filtration abgeschieden werden können, während die chlorsauren Salze aufgelöst bleiben. Man befördert die Abscheidung des Chlormetalls, indem man die Auflösung mit dem phosphorsauren Silberoxyd erhitzt und etwas kocht. Auf diese Weise hat Chenevix namentlich Chlorbaryum von chlorsaurer Baryterde getrennt. Wenn man zu dem Ganzen etwas Essigsäure setzt, so wird zwar die Zersetzung des phosphorsauren Silberoxyds beschleunigt, aber nach Vauquelin explodirt dann das chlorsaure Salz beim Abdampfen mit grofser Gewalt, weshalb der Zusatz von Essigsäure vermieden werden muss.

---

## LIV. Brom.

Bestimmung des Broms. — In seinen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff kann das Brom ganz auf dieselbe Weise vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung bestimmt werden, wie das Chlor in seinen Verbindungen (S. 571). Löst sich die Bromverbindung in Wasser auf, so behandelt man die Auflösung ganz wie die der entsprechenden Chlorverbindungen; das erhaltene Bromsilber scheidet sich auf dieselbe Weise wie das Chlorsilber aus, wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise

wie dieses bestimmt, und aus dem Gewicht desselben das des Broms berechnet.

Sind in einer Verbindung neben Brommetallen kohlensaure Salze enthalten, so ist die Auflösung derselben nicht vor dem Zusetzen der salpetersauren Silberoxydauflösung durch Salpetersäure zu übersättigen, sondern erst nach dem Zusetzen derselben, weil sonst etwas Brom frei werden könnte; doch ist dies kaum zu besorgen, wenn die Auflösung sehr verdünnt ist und nicht erwärmt wird.

In flüchtigen Bromverbindungen wird das Brom auch auf dieselbe Weise bestimmt, wie in den entsprechenden flüchtigen Chlorverbindungen das Chlor (S. 573). Die flüchtigen Bromverbindungen sind minder flüchtig, als die entsprechenden des Chlors. — Auch in unlöslichen Bromverbindungen wird das Brom, wie das Chlor, in unlöslichen Chlorverbindungen abgeschieden (S. 585). — Die Trennnng der flüchtigen Brommetalle von nicht flüchtigen geschieht ebenfalls wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen (S. 591).

Auch durch Schwefelsäure können die Bromverbindungen wie die Chlorverbindungen zerlegt und aus dem erhaltenen schwefelsauren Oxyd die Menge des Broms berechnet werden (S. 590).

Da bei der Zersetzung der Brommetalle durch Schwefelsäure Bromwasserstoffgas, schweflichte Säure und Brom entwickelt werden, so muss man die Zersetzung nicht in einem Platintiegel, sondern in einer Porcellanschale oder in einem Porcellantiegel bewirken. Einige Brommetalle werden indessen durch die Schwefelsäure nicht zersetzt, wie z. B. das Quecksilberbromid.

Es geht an, das Brom aus einer Auflösung durch salpetersaures Palladiumoxydul als Brompalladium zu fällen (Theil I, S. 569). Aber diese Methode zur Bestimmung des Broms ist nicht genau, weil das auf diese Weise gefällte Brompalladium nicht ganz vollständig unauflöslich ist. Man erhält daher immer einige Procente weniger Brom, als man eigentlich erhalten sollte. Sucht man darauf den Rest des Brompalladiums aus der Auflösung durch Alkohol zu fällen, so fällt dasselbe im Anfange nicht, nach einiger Zeit erscheint aber ein schwarzer Niederschlag von reducirtem Palladium. — Eine Auflösung von Palladiumchlorür fällt das Brom aus Auflösungen gar nicht; überhaupt

wird bei Gegenwart von Chlormetallen die Fällung des Palladiumbromürs gänzlich verhindert.

Soll freies Brom seiner Quantität nach bestimmt werden, so geschieht dies auf eine ähnliche Weise, wie beim freien Chlor (S. 569). Man behandelt es, mag es nun rein, oder mit Wasser gemengt, oder in demselben aufgelöst sein, vorsichtig mit einem Ueberschuss von Ammoniak, wodurch alles Brom unter Entbindung von Stickstoffgas sich in Bromammonium verwandelt. Durch die starke Einwirkung können leicht, bei Mangel an Vorsicht, einige Nebel von Bromammonium entweichen. Die Auflösung wird nach gehöriger Verdünnung mit Wasser durch Salpetersäure sauer gemacht, und das Brom vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Bromsilber gefällt.

Trennung des Broms vom Chlor. — Es ist, wie man aus dem so eben Angeführten ersieht, sehr leicht, das Brom mit grofser Genauigkeit in seinen Verbindungen zu bestimmen, wenn dieselben rein und nicht in anderen Verbindungen enthalten sind. Aber diese Bestimmung des Broms hat bei weitem weniger Interesse, als die, wenn die Verbindungen mit Chlorverbindungen zusammen vorkommen, was bei weitem am häufigsten der Fall ist.

Da Chlor und Brom und die entsprechenden Verbindungen beider so grofse Aehnlichkeit haben, so kennt man noch keine genaue unmittelbare Abscheidung des Broms vom Chlor, und die Bestimmung des ersteren muss in den meisten Fällen auf mittelbare Weise geschehen.

Eine gute Methode der Bestimmung des Broms, wenn die Verbindung desselben mit Chlorverbindungen gemeinschaftlich vorkommt, ist folgende: Man fällt aus der Auflösung unter den gehörigen Vorsichtsmafsregeln, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber. Der getrocknete Niederschlag wird auf die bekannte Weise geschmolzen und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel aus dem Porcellantiegel, als man dadurch erhalten kann, dass man den Tiegel schwach erhitzt, wodurch die Silberverbindung an den Seiten schmilzt, und das Meiste davon sich durch einen Glasstab herausschieben lässt. Man kann das Geschmolzene darauf mit einem scharfen Messer zu Spähnen schneiden, von denen man eine gewogene Menge in eine Glaskugel legt und durch dieselbe trockenes Chlorgas leitet, während man sie erhitzt. Eben so gut ist es auch, die Mengung des

Chlorsilbers und des Bromsilbers, um die Feuchtigkeit daraus vollständig zu vertreiben, auf einem gewogenen Filtrum bei 100° C. zu trocknen, und nach dem Wägen einen Theil in eine Glaskugel zu legen und zu wägen, um es auf gleiche Weise mit Chlorgas zu behandeln. Die ganze Menge der Silberverbindung verwandelt sich durch diese Behandlung mit Chlorgas unter Verjagung des Broms in Chlorsilber, das weniger wiegt, als die Mengung des Chlor- und Bromsilbers zuerst. Man kann sich dazu, wenn man nicht das Brom auffangen will, eines Apparates bedienen, wie er S. 150 abgebildet ist. Den Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, und dem daraus gebildeten reinen Chlorsilber, muss man mit 1,796 multipliciren, um die Menge des Broms zu erhalten, die durch das Chlorgas aus dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber ausgetrieben worden ist. Die Rechnung beruht darauf, dass sich die Brommenge zu jenem Gewichtsunterschied verhält, wie das Atomgewicht des Broms zur Differenz der Atomgewichte des Broms und Chlors. Die Menge des Chlors findet man, wenn man die Silbermenge in dem zuletzt erhaltenen Chlorsilber, welche auch in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber enthalten ist, abzieht von diesem Gemenge, wodurch man das gemeinschaftliche Gewicht von Chlor und Brom erhält, von welchem man das der berechneten Menge Brom abzieht

Es ist nothwendig, dass das Chlorgas nicht zu kurze Zeit über das erhitzte Gemenge streicht, damit alles Bromsilber vollständig in Chlorsilber sich verwandle. Wenn die Operation vollendet ist, muss man das in der Glaskugel enthaltene Chlorgas nach dem gänzlichen Erkalten durch trockene atmosphärische Luft ersetzen, ehe man wägt, und die ganze Operation noch einmal wiederholen, um zu sehen, ob man dasselbe Gewicht erhält. Auch ist es nothwendig, das Gemenge in einer Glaskugel mit Chlorgas zu erhitzen, und nicht etwa in einem Porcellantiegel in einem Apparate, wie er S. 80 abgebildet ist, weil in diesem die Verwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber sehr schwer von statten geht.

Es entweichen hierbei mit dem überschüssigen Chlorgas Dämpfe von Brom oder vielmehr von Chlorbrom, die man deutlich bemerken kann, wenn die Menge desselben nicht zu geringe wird.

Nach Berzelius (XV. Jahresbericht, Seite 197.) lässt sich diese Methode mit gleicher Sicherheit umkehren. Die Mengung

von geschmolzenem Chlor- und Bromsilber wird in dem Porcellantiegel, in welchem man sie geschmolzen hat, auf die Weise reducirt, dass man ein Stückchen destillirtes Zink oder reines Eisen darauf legt. Nach 24 Stunden ist die Reduction erfolgt. Mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure macht man dann die Flüssigkeit sauer. Das reducirte Silber löst sich nun vollständig von den Wänden des Tiegels ab; man zerkrümmelt es und kocht es aus, zuerst mit saurem und dann mit reinem Wasser, glüht und wägt es. Darauf berechnet man, wie viel Chlor nothwendig ist, um dieses Silber in Chlorsilber zu verwandeln, nimmt den Unterschied von diesem und dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber und rechnet dann wie vorher. — Da aber schon oben S. 588 angeführt worden ist, dass aus dem Chlorsilber das Silber nicht mit der gröfsten Genauigkeit durch Zink abgeschieden werden kann, so ist es nicht rathsam, diese Abänderung der Methode anzuwenden.

Man hat auch eine Trennung des Chlors vom Brom darauf gegründet, dass Chlorbaryum unauflöslich, Brombaryum hingegen auflöslich in absolutem Alkohol ist. Hiernach muss man Chlor und Brom gemeinschaftlich vermittelst salpetersauren Silberoxyds als Chlor- und Bromsilber fällen, den ausgewaschenen Niederschlag vermittelst metallischen Zinks unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure reduciren, das metallische Silber abfiltriren, und die filtrirte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Barytwasser fällen, wodurch schwefelsaure Baryterde und Zinkoxyd abgeschieden werden. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Trockniss abgedampft, und der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, der Brombaryum auflöst und Chlorbaryum unaufgelöst lässt. — Diese Methode giebt keine genauen Resultate, und die Trennung beider Salze vermittelst Alkohol ist eine kaum annähernd richtige.

Eine andere Methode, Chlor vom Brom zu trennen, und letzteres unmittelbar zu bestimmen, hat Berzelius angegeben. Es ist hierbei nothwendig, wenn Chlor und Brom mit Metallen oder mit Wasserstoff in der zu untersuchenden Verbindung enthalten sind, sie davon zu trennen, um sie in freien Zustand zu versetzen. Zu diesem Ende wird die Verbindung mit gepulvertem Mangansuperoxyd gemengt und in ein tubulirtes Retörtchen gethan, welches man mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage versehen hat. In die Retorte wird Schwefelsäure im Ueberschuss gebracht, nachdem diese mit einem Fünf-

tel Wasser vermischt worden ist. Darauf erhitzt man die Retorte. Das Chlorbrom, in welchem mehr oder weniger einer seiner Bestandtheile vorherrscht, verdichtet sich in der recht kalt gehaltenen Vorlage, und wird in dem in der Vorlage befindlichen Wasser aufgelöst. Das Verschwinden der röthlichen Dämpfe zeigt, dass die Operation beendet ist. Man sättigt darauf die Auflösung des chlorhaltigen Broms vollständig mit Chlorgas, und setzt so viel Kalihydrat hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist. Dabei bildet sich Chlorkalium, nebst chlorsaurem und bromsaurem Kali. Die Lösung wird nun mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, wodurch Chlorsilber und bromsaures Silberoxyd niedergeschlagen werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer verkorkten Flasche mit Barytwasser macerirt, wodurch sich in der Flüssigkeit bromsaure Baryterde bildet, ohne dass Chlorsilber zersetzt wird. Nach Abdampfung des Barytwassers, welches im Ueberschuss angewendet werden musste, erhält man krystallisirte bromsaure Baryterde, die zur sicheren Befreiung von jeder Spur von Chlorbaryum mit ein wenig gewöhnlichem Weingeist ausgewaschen werden kann, worauf man sie durch Glühen in Brombaryum verwandelt.

Diese Methode ist aber umständlicher als die so eben erwähnte, und giebt unstreitig ein nicht so genaues Resultat.

Durch keine von diesen Methoden, besonders aber nicht durch die erstere, lassen sich sehr kleine Mengen von Bromverbindungen, die in sehr grofsen Mengen von Chlorverbindungen enthalten sind, auch nur mit einiger Sicherheit bestimmen. Dieser Fall ist indessen gerade der allerhäufigste, da das Brom nur in Mineralwassern und in Salzsoolen gefunden worden ist, wo es meistentheils einen äufserst geringen Bestandtheil neben grofsen Mengen von Chlorverbindungen ausmacht.

Hat man eine sehr grofse Menge eines solchen Mineralwassers oder einer solchen Salzsoole, so ist es möglich, den Bromgehalt so zu concentriren, dass er auf eine sichere Weise bestimmt werden kann, wie dies Fehling (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 45, S. 269) gefunden hat. Man setzt zu einem bestimmten Volumen oder Gewicht des Wassers nur eine geringe Menge von salpetersaurer Silberoxydauflösung, so dass ungefähr dadurch nur der sechste Theil des Chlorsilbers ausgefällt werden kann. In diesem ist indessen die ganze Menge des Broms enthalten, das ganz sicher nur mit den ersten Antheilen des ge-

fällten Chlorsilbers als Bromsilber gefällt wird. Man rührt das Ganze tüchtig um, bestimmt nach dem Filtriren das Gewicht des Niederschlags, und behandelt eine gewogene Menge nach der oben angeführten Methode mit Chlorgas, worauf man die Quantitäten des Broms und des Chlors in der ganzen Menge des Niederschlags berechnet. — Man fällt darauf durch einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd den ganzen Chlorgehalt als Chlorsilber. Dieses ist ganz frei von Bromsilber, wenn die Menge des Broms überhaupt nur unbedeutend gegen die des Chlors in dem zu untersuchenden Wasser war. Ist der Bromgehalt bedeutender gewesen, beträgt er z. B. von dem gemeinschaftlichen Gewichte des Broms und des Chlors mehr als 1 ½ oder 2 Procent, so fällt man zuerst eine gröfsere Menge von Chlorsilber, mehr nämlich als ungefähr den sechsten Theil.

Dieses Fällen der ersten Menge des Chlorsilbers, welches die ganze Menge des Broms enthält, muss in der Kälte geschehen, und nicht etwa dabei das Ganze erwärmt werden. Das Aussüfsen dieser Menge des Chlorsilbers ist unangenehm und dauert sehr lange. Die letzte Menge des Chlorsilbers wird indessen auf die gewöhnliche Weise behandelt und nicht eher filtrirt, als bis das Ganze vorher erwärmt worden war.

Marchand (Journ. für prakt. Chem. Bd. 47, S. 363) hat diese Methode in etwas verändert, indem er den Bromgehalt noch mehr dadurch concentrirt, dass er in einer bestimmten Menge des zuerst erhaltenen Chlorsilbers, welches die ganze Menge des Broms enthält, das Silber durch metallisches Zink reducirt. Die Auflösung des Chlor- und Bromzinks wird durch kohlensaures Natron gefällt, die filtrirte Auflösung zur Trockniss abgedampft, und der trockene Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, welcher alles Bromnatrium, aber nur wenig Chlornatrium auflöst. Die alkoholische Auflösung wird abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgelöst und durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird gewogen und ein Theil auf die angegebene Weise durch Chlorgas behandelt.

Eine ähnliche Methode der Concentrirung des Broms kann auch unmittelbar angewandt werden. Will man nämlich in einem Salzgemenge, welches fast nur aus Chlornatrium, mit einer Spur eines Brommetalls, besteht, den Bromgehalt concentriren, so behandelt man bedeutende Quantitäten derselben unmittelbar mit absolutem oder auch nur mit sehr starkem Alkohol, dampft

von der filtrirten Auflösung den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser auf, und behandelt die Auflösung, in welcher der ganze Bromgehalt concentrirt ist, nach der erörterten Methode mit salpetersaurem Silberoxyd.

Soll in einer Soole, oder in der Mutterlauge einer Soole der Bromgehalt quantitativ bestimmt werden, so muss man sie zur Trockniss abdampfen. Da aber gewisse Chlor- und Brommetalle, die in einer Soole enthalten sein können, wie z. B. Chlor- und Brommagnesium, beim Abdampfen bis zur Trockniss Chlor und Brom als Chlor- und Bromwasserstoff verlieren können, so setzt man zu der Flüssigkeit eine gewogene Menge von kohlensaurem Natron, und dampft, ohne den entstandenen Niederschlag zu filtriren, das Ganze zuletzt im Wasserbade bis zur Trockniss ab. Den trockenen Rückstand behandelt man auf die angegebene Weise mit Alkohol.

Bestimmung der Bromsäure. — In vielen ihrer Verbindungen kann die Bromsäure auf eine ähnliche Weise wie die Chlorsäure bestimmt werden (S. 594). Werden diese Verbindungen nämlich geglüht, so verwandeln sie sich unter Entwickelung von Sauerstoffgas in Brommetalle, in welchen das Brom auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden kann.

Man kann indessen auch in den meisten bromsauren Salzen die Säure durch Schwefelsäure austreiben, wodurch ein schwefelsaures Oxyd erhalten wird, aus dessen Menge man die mit der Bromsäure verbunden gewesenen Base bestimmt. Die Bromsäure wird beim Erhitzen mit Säuren zersetzt; es entweicht Brom und Sauerstoffgas (Thl. I, S. 574).

Es geht nicht an, die Bromsäure als bromsaures Silberoxyd abzuscheiden, da dasselbe in Wasser und in verdünnter Salpetersäure nicht ganz vollkommen unlöslich ist (Thl. I, S. 573).

Trennung der bromsauren Salze von den Brommetallen. — Was diese Trennung der Salze betrifft, so könnte sie in vielen Fällen durch phosphorsaures Silberoxyd auf dieselbe Weise wie die Trennung mancher Chlormetalle von chlorsauren Salzen ausgeführt werden (S. 599).

# LV. Jod.

**Bestimmung des Jods.** — Auch das Jod kann in seinen auflöslichen Verbindungen mit Metallen und mit Wasserstoff auf eine ähnliche Weise wie das Chlor und Brom, vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung, als Jodsilber bestimmt werden. Enthält die Auflösung kohlensaure Salze, so ist es gut, die Auflösung vermittelst Salpetersäure nicht vor dem Zusatz der Silberoxydauflösung sauer zu machen, sondern erst nach dem Zusatz derselben. Es könnte sich nämlich im ersteren Fall freies Jod abscheiden, welches durch Silberoxydauflösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

Das Jodsilber wird nach dem Trocknen auf dieselbe Weise behandelt, wie das Chlorsilber.

Das Jod kann in seinen auflöslichen Verbindungen sehr gut, wie dies Lassaigne zuerst gezeigt hat, als Palladiumjodür gefällt werden. Man kann als Fällungsmittel sowohl eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul als auch von Palladiumchlorür anwenden. Es entsteht ein tiefschwarzer Niederschlag, der sich zwar langsam aber vollständig absetzt. Man lässt ihn 24 Stunden stehen, ehe man ihn filtrirt. Es ist nicht nöthig, dass man das Ganze erwärmt. Der Niederschlag kann mit heifsem Wasser ausgewaschen werden.

Der Niederschlag des Palladiumjodürs setzt sich besser ab, wenn man zur Fällung eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul angewandt hat; er bleibt längere Zeit suspendirt, wenn zur Fällung Palladiumchlorür verwandt worden war. Im letzteren Fall ist es gut, das Ganze etwas zu erwärmen, wodurch die Fällung sich besser senkt.

Man kann den Niederschlag des Palladiumjodürs auf einem gewogenen Filtrum filtriren, und ihn dann bei einer Temperatur von 80° bis 90° C. trocknen, worauf man aus dem Gewicht des erhaltenen Palladiumjodürs das des Jods berechnet. Wendet man beim Trocknen eine Temperatur von 100° C. an, so erhält man einen geringen Verlust, da bei dieser Hitze ein sehr geringer Theil des Jods vom Palladiumjodür sich verflüchtigt. Man hat deshalb auch vorgeschlagen, nach dem Auswaschen des Palladiumjodürs mit Wasser dasselbe mit Alkohol oder Aether zu

übergiefsen — wodurch das Trocknen des Niederschlags beschleunigt wird, und bei einer niedrigeren Temperatur, als die angegebene, bewerkstelligt werden kann — oder ihn auch im luftleeren Raum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen Man bekommt zwar hierdurch hinlänglich genaue Resultate, aber jedenfalls erhält man genauere, wenn man das Palladiumjodür in einem kleinen Porcellantiegel oder auch in einem Platintiegel glüht (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen), wodurch es seinen Jodgehalt gänzlich verliert und sich in metallisches Palladium verwandelt, aus dessen Gewicht man das mit ihm verbunden gewesene Jod berechnet. In diesem Falle ist es nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum für das Palladiumjodür anzuwenden.

Wenn das Jod aus seinen Auflösungen durch eine Palladiumauflösung gefällt werden soll, so darf in derselben nicht Weingeist enthalten sein, weil dadurch bei langem Stehen vorzüglich an einem warmen Orte, Palladium von der überschüssig hinzugesetzten Palladiumauflösung reducirt werden könnte.

Man hat auch vorgeschlagen, das Jod in seinen in Wasser auflöslichen Verbindungen als Kupferjodür zu fällen. Setzt man nämlich zu der jodhaltigen Flüssigkeit eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so wird nur die Hälfte des Jods als Kupferjodür gefällt, während die andere Hälfte theils in dem überschüssigen schwefelsauren Kupferoxyd, theils in dem anderen entstandenen schwefelsauren Oxyde aufgelöst bleibt, und die Auflösung braun färbt. Wenn dann das weifse Kupferjodür auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und ausgewaschen wird, so wird auch das Papier des Filtrums durch das freie Jod braun gefärbt. Man muss daher nach dem Auswaschen den Niederschlag und das Filtrum mit verdünntem Weingeist behandeln, wodurch letzterer die braune Farbe verliert, und der Niederschlag des Kupferjodürs sich gut bei 100° C. trocknen lässt, ohne sich dabei zum Theil zu oxydiren und grünlich zu färben.

Berechnet man die Menge des Jods aus dem Kupferjodür, so muss man dieselbe verdoppeln, weil die Hälfte des Jods als freies Jod aufgelöst geblieben ist. Aber man erhält ein sehr ungenaues Resultat, weil das Kupferjodür nicht vollständig fällt, und eine nicht unbedeutende Menge desselben aufgelöst bleibt.

Auch wird das Resultat nicht genauer, wenn man die ganze Menge des Jods als Kupferjodür fällt, indem man sich zur Fällung einer Auflösung des Kupferchlorürs in Chlorwasser-

stoffsäure, oder einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, zu welchem man auf einen Theil dieses Salzes $2\frac{1}{2}$ Theile schwefelsauren Eisenoxyduls gesetzt hat, bedient, oder endlich, indem man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd anwendet, zu welcher man einen Ueberschuss einer wässerigen Auflösung von schweflichter Säure hinzugefügt und das Ganze erhitzt hat. Im ersten Falle ist auch das Kupferjodür oft mit Kupferchlorür gemengt; im zweiten Falle ist es eisenhaltig.

Ist Jod in unlöslichen Verbindungen enthalten, so behandelt man diese, um sie zu zersetzen, mit kohlensaurem Kali und Natron, mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelammonium, wie die entsprechenden Chlorverbindungen (S. 587 und S. 589).

Auch durch Schwefelsäure kann man die meisten Jodverbindungen auf ähnliche Weise wie die Chlorverbindungen zersetzen und in schwefelsaure Oxyde verwandeln (S. 590). Da bei der Zersetzung der Jodmetalle durch Schwefelsäure schweflichte Säure und Jod entwickelt wird, so darf man auch hierbei keine Platingefäfse anwenden. Aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds berechnet man die Menge des Metalles; die Menge des Jods findet man auf diese Weise durch den Verlust. Einige Jodmetalle, wie z. B. das Quecksilberjodid, werden durch die Schwefelsäure nicht zersetzt.

Trennung des Jods vom Chlor. — Die gewöhnlichste Trennungsart des Jods vom Chlor in den in Wasser auflöslichen Verbindungen war früher die, dass man vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd aus der neutralen oder auch aus der sauren Auflösung gemeinschaftlich Chlorsilber und Jodsilber fällte, und die Fällung mit Ammoniak digerirte, welches das Chlorsilber auflöst, das Jodsilber indessen ungelöst hinterlässt. Letzteres wurde abfiltrirt und seiner Menge nach bestimmt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit fällte man darauf das aufgelöste Chlorsilber vermittelst eines Ueberschusses von einer Säure.

Meist ist es indessen besser, zu der Auflösung der Chlor- und Jodverbindungen vor dem Zusatze der salpetersauren Silberoxydauflösung einen Ueberschuss von Ammoniak hinzuzusetzen, um zu sehen, ob nicht in der Flüssigkeit Substanzen enthalten sind, welche durch Ammoniak gefällt werden können. In der ammoniakalischen Flüssigkeit fällt man darauf durch die Silberoxydauflösung das Jodsilber, und nach der Abscheidung desselben das Chlorsilber durch Uebersättigung vermittelst einer Säure.

Die Methode, Chlorsilber vom Jodsilber durch Ammoniak zu trennen, giebt indessen Resultate, welche nicht genau sind, weil das Jodsilber nicht unauflöslich im Ammoniak ist. Es ist daher zu empfehlen, wenigstens kein zu grofses Uebermaafs von Ammoniak zur Auflösung des Chlorsilbers anzuwenden.

Nach Fuchs fällt man das Jod als Jodsilber besser aus den Auflösungen seiner Verbindungen, wenn man zu denselben eine Auflösung von Chlorsilber in einem Ueberschusse von Ammoniak setzt.

Diese Methode der Trennung des Jods vom Chlor kann daher nur bei Analysen angewandt werden, bei denen man ein nicht ganz genaues Resultat verlangt. Die beste Methode der Trennung ist aber die vermittelst einer Palladiumoxydulauflösung.

Diese Art der Trennung kann selbst dann angewandt werden, wenn in der zu untersuchenden Verbindung nur eine höchst geringe Menge einer Jodverbindung mit einer sehr bedeutenden Menge der Chlorverbindung zusammenkommen. Dieser Fall ist übrigens der häufigste, denn fast immer werden nur äufserst geringe Mengen, oft nur Spuren von einer auflöslichen Jodverbindung von sehr bedeutenden Mengen einer Chlorverbindung begleitet, wie z. B. in manchen Soolen oder in einigen Mineralwassern.

Man fällt in diesem Falle das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul, und behandelt den Niederschlag wie es oben angeführt worden ist. Will man aber darauf das Chlor in der vom Palladiumjodür getrennten Flüssigkeit vermittelst salpetersauren Silberoxyds als Chlorsilber niederschlagen, so erhält man ein bedeutend unrichtiges Resultat und einen grofsen Ueberschuss, denn das gefällte Chlorsilber ist sehr palladiumhaltig. Man muss daher aus der vom Palladiumjodür abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelpalladium fällen, dasselbe durch Filtriren entfernen, und darauf das aufgelöste Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zerstören (S. 572). Darauf lässt man die Auflösung längere Zeit stehen, bis der abgeschiedene Schwefel sich vollständig gesenkt hat, filtrirt ihn dann und fällt nun durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber. — Diese Methode giebt sehr genaue Resultate.

Man hat vorgeschlagen, Chlor und Jod in ihren auflöslichen Verbindungen auf die Weise zu trennen, dass man das Jod als Kupferjodür fällt, indem man zu der Auflösung eine Auflösung

von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt, die man vorher mit einem Ueberschuss einer wässerigen Auflösung von schweflichter Säure erhitzt hat (S. 609). Es ist indessen schon oben bemerkt worden, dass hierdurch nicht das Jod vollständig gefällt wird; dann aber kann mit dem Kupferjodür auch Kupferchlorür fallen, wodurch freilich jener Verlust bisweilen ersetzt und ein anscheinend richtiges Resultat erhalten werden kann.

Man hat auf der Unlöslichkeit des Chlorbaryums in absolutem Alkohol, und auf der Löslichkeit des Jodbaryums in demselben eine Methode der Trennung des Chlors vom Jod gegründet. Aber so wenig, wie eine ähnliche Methode der Trennung des Chlors vom Brom genaue Resultate giebt (S. 603), eben so wenig ist auch diese zu empfehlen.

Eine sichere Methode, Chlor vom Jod zu trennen, wenn letzteres in nicht zu unbedeutenden Mengen vorhanden ist, ist eine ähnliche wie die, welche schon oben S. 601 bei der Trennung des Chlors vom Brom angeführt worden ist.

Man fällt beide gemeinschaftlich vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung als Chlor- und Jodsilber, und verwandelt das geschmolzene und gewogene Gemenge beider in reines Chlorsilber, vermittelst eines Stromes von trockenem Chlorgase, wie dies bei der Verwandlung eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber, S. 601, gezeigt worden ist. Die Rechnung, um das Jod zu finden, ist auch ganz der an jenem Orte angeführten ähnlich. Der Gewichtsunterschied zwischen dem Gemenge von Chlor- und Jodsilber und dem daraus gebildeten Chlorsilber muss mit 1,682 multiplicirt werden, um die Menge des Jods zu finden, die durch das Chlorgas aus dem Gemenge von Chlor- und Jodsilber ausgetrieben worden ist. — Das Resultat kann bei dieser Bestimmung des Jods und des Chlors noch genauer ausfallen, als bei der des Broms und Chlors, da der Unterschied in den Atomgewichten des Jods und Chlors weit bedeutender ist, als der in den Atomgewichten des Broms und Chlors.

Wenn man das Gemenge von Chlor- und Jodsilber vermittelst Chlorgas in Chlorsilber verwandeln will, so kann, da das Jodsilber sich durch Chlorgas leichter vollständig in Chlorsilber verwandeln lässt, als das Bromsilber, diese Verwandlung in demselben Porcellantiegel mit der ganzen Menge des erhaltenen Chlor- und Jodsilbers vorgenommen werden, in welchem dieselben geschmolzen und gewogen worden sind. Die Operation kann dann in einem ähnlichen Apparate erfolgen, wie

er S. 80 abgebildet ist. Aber besser ist es in jedem Falle, das Gemenge des Chlor- und Jodsilbers nicht zu schmelzen, sondern auf einem gewogenen Filtrum bei 100° C. zu trocknen, und dann einen gewogenen Theil davon in einer Glaskugelröhre auf die Weise in Chlorsilber zu verwandeln, wie es S. 601 gezeigt worden ist.

Wenn der Jodgehalt in einer Verbindung nur gering gegen den Chlorgehalt ist, so kann diese Methode nicht mit Sicherheit und bei sehr kleinen Mengen von Jod gar nicht angewandt werden. In diesem Falle muss man das Jod als Palladiumjodür abscheiden. Aber es lässt sich der Jodgehalt auf eine ganz ähnliche Weise concentriren, wie dies oben Seite 604 bei der Bestimmung des Broms von dem Bromgehalte einer Auflösung gezeigt worden ist. Man fällt die Flüssigkeit zuerst nur mit einer kleinen Menge von salpetersaurem Silberoxyd, so dass nach dem Jodgehalte der vierte oder der sechste Theil von der Menge des Silbersalzes angewandt wird, welches zur gänzlichen Fällung des Chlors und Jods nothwendig ist. Der Niederschlag ist, auch wenn in ihm das Chlorsilber vorwaltet, von etwas gelblicher Farbe. Er senkt sich sehr schwer; durchs Zusetzen einiger Tropfen Salpetersäure indessen setzt er sich besser ab. Nach dem Auswaschen bestimmt man sein Gewicht, und verwandelt die ganze Menge desselben oder einen Theil in Chlorsilber und berechnet die Menge des Jods. Es wird darauf ein Ueberschuss von salpetersaurer Silberoxydauflösung hinzugefügt, und die ganze Menge des Chlors gefällt, die kein Jod enthält.

Will man kleine Mengen von Jod unmittelbar, und nicht auf diese indirecte Weise bestimmen, so kann man sich einer Methode bedienen, welche bei der Trennung des Chlors vom Brom nicht anwendbar ist. Man kann diese Methode mit der so eben beschriebenen verbinden. Nachdem man nämlich das Jod und Chlor als Jod- und Chlorsilber gemeinschaftlich gefällt, bei 100° C. getrocknet und einen Theil in einer Glaskugelröhre abgewogen hat, leitet man das sich entwickelnde Jod und das überschüssige Chlor vorsichtig in eine concentrirte Auflösung von Natronhydrat. Man erwärmt diese, dampft sie etwas ab, und verdünnt sie mit starkem Alkohol, der Chlornatrium und chlorsaures Natron auflöst, während jodsaures Natron ungelöst bleibt, das mit Alkohol so lange ausgewaschen wird, bis die abfiltrirte Flüssigkeit nicht mehr durch eine salpetersaure Silberoxydauflösung getrübt wird. Das auf dem Filtrum zurückgebliebene jodsaure Natron kann

nicht ohne Verlust durch Glühen in Jodnatrium verwandelt werden, weil es dabei Jod verliert. Man löst es in heifsem Wasser auf, setzt zu der Auflösung eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, dann nach einiger Zeit eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, und darauf so viel Salpetersäure, dass sich kein metallisches Silber, sondern nur Jodsilber ausscheidet, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus das Jod in der ganzen Menge der angewandten Silberverbindung berechnet.

In einem Salzgemenge, das vorzüglich Chlornatrium und nur Spuren einer Jodverbindung enthält, oder in einer Salzauflösung, lässt sich durch Alkohol der Jodgehalt auf eine ähnliche Weise concentriren, wie unter ähnlichen Umständen der Bromgehalt. Man verfährt ganz ähnlich, wie es S. 605 ausführlich erörtert worden ist.

Trennung des Jods vom Brom. — In auflöslichen Verbindungen kann man das Jod vom Brom nach denselben Methoden trennen, nach denen ersteres vom Chlor geschieden wird. Fällt man aus der Auflösung, vermittelst einer salpetersauren Silberoxydauflösung, gemeinschaftlich Bromsilber und Jodsilber, und trennt man diese durch Ammoniak, so erhält man Resultate, welche noch ungenauer sind, als die bei der Trennung des Chlorsilbers vom Jodsilber, weil das Bromsilber im Ammoniak schwerer löslich ist, als das Chlorsilber.

Auf dieselbe Weise, wie man ein Gemenge von Chlor- und Bromsilber und von Chlor- und Jodsilber vermittelst Chlorgas in Chlorsilber verwandelt, um aus dem Gewichte desselben das des Broms und des Jods zu berechnen (S. 602 und S. 611), so könnte auch ein Gemenge von Brom- und Jodsilber durch Bromdämpfe in Bromsilber verwandelt werden. Die Berechnung ist der an den oben angeführten Orten ganz ähnlich. Durch Erfahrung weifs man indessen nicht, ob diese Methode genaue Resultate giebt.

Die beste Methode der Trennung des Broms und Jods ist unstreitig die, das letztere als Palladiumjodür abzuscheiden, und aus ihm, oder aus dem durch Glühen aus dem Palladiumjodür entstandenen metallischen Palladium die Menge des Jods zu bestimmen (S. 608). Man wählt zur Fällung Palladiumchlorür, da durch eine Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul mit dem Palladiumjodür auch Palladiumbromür niedergeschlagen werden könnte. Sind indessen in der Auflösung noch Chlorme-

talle, oder fügt man eine Auflösung von Chlornatrium hinzu, so bleibt das Palladiumbromür immer vollständig aufgelöst.

Es entstehen nun aber Schwierigkeiten, wenn man in der vom Palladiumjodür getrennten Flüssigkeit das Brom bestimmen will, denn wenn man die Fällung durch salpetersaures Silberoxyd bewirken wollte, so würde bei Anwendung von Palladiumchlorür oder von Chlormetallen mit dem Bromsilber auch Chlorsilber gefällt werden.

Es ist daher zweckmäfsig, zwei verschiedene Mengen der Verbindung oder zwei genau abgemessene Volume der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Untersuchung anzuwenden. In der einen Quantität bestimmt man die Menge des Jods vermittelst Palladiumchlorür; in der anderen fällt man vermittelst salpetersaurer Silberoxydauflösung gemeinschaftlich Brom- und Jodsilber. Man bestimmt das Gewicht der Silberverbindung; zieht man dann die Menge von Jodsilber ab, die dem gefundenen Jodgehalte entspricht, so ergiebt sich die Menge des Bromsilbers.

Trennung des Jods vom Brom und Chlor. — Diese Trennung kommt häufiger vor, als die des Jods vom Brom allein. Gewöhnlich aber ist in der zu untersuchenden Verbindung eine sehr grofse Menge von Chlor mit sehr kleinen Mengen von Brom und Jod enthalten. Dann ist die Untersuchung weniger schwierig. Man fällt aus der Auflösung zuerst vermittelst einer Auflösung von salpetersaurem Palladiumoxydul das Jod als Palladiumjodür. Wegen der grofsen Menge des vorhandenen Chlors in der Auflösung hat man nicht zu befürchten, dass mit dem Palladiumjodür auch Palladiumbromür gefällt werde. Aus der vom Palladiumjodür getrennten Flüssigkeit entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das überschüssige Palladium als Schwefelpalladium, und zerstört darauf den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Die nachherige Trennung des Broms und Chlors geschieht dann am besten bei kleinen Mengen von Brom durch salpetersaures Silberoxyd, das man zuerst in kleiner Menge hinzufügt, um die ganze Menge des Broms und einen Theil des Chlors als Silberverbindung zu fällen, worauf man einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügt, um die ganze Menge des Chlors niederzuschlagen. Man verfährt dabei so, wie S. 604 ausführlich beschrieben worden.

Sollte die Menge des in der Verbindung enthaltenen Chlors sehr unbedeutend sein, ein Fall, der gewiss nur selten vorkom-

men wird, so ist freilich zu befürchten, dass bei der Fällung vermittelst salpetersauren Palladiumoxyduls neben dem Palladiumjodür auch Palladiumbromür gefällt werde. Dann ist anzurathen, in einer besonderen Menge der zu untersuchenden Verbindung das Jod durch Palladiumchlorür als Palladiumjodür zu fällen, und in der filtrirten Auflösung nach Abscheidung des Palladiums durch Schwefelwasserstoff und des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd das Brom gemeinschaftlich mit der geringen Menge von Chlor durch salpetersaures Silberoxyd zu fällen, und in der erhaltenen Silberverbindung das Brom zu bestimmen, indem man dieselbe in Chlorsilber verwandelt. In einer zweiten Menge der zu untersuchenden Verbindung fällt man gemeinschaftlich durch salpetersaures Silberoxyd Chlor-, Brom- und Jodsilber, und nachdem man das Gewicht der Silberverbindung bestimmt hat, zieht man davon die Quantitäten von Jodsilber und Bromsilber ab, die den gefundenen Mengen von Jod und Brom entsprechen; wodurch sich die Menge des Chlorsilbers ergiebt.

Bestimmung der Jodsäure und Ueberjodsäure. — Nur in einigen Salzen der Jodsäure kann man durchs Erhitzen die ganze Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs austreiben, und sie vollständig in Jodmetalle verwandeln. Es ist dies beim jodsauren Kali und beim jodsauren Silberoxyd, aber schon nicht beim jodsauren Natron möglich, weil das entstandene Jodnatrium beim Glühen etwas Jod verliert. Es ist übrigens fast Weifsglühhitze nothwendig, um das jodsaure Natron in Jodnatrium zu verwandeln.

In den sauren jodsauren Salzen wird der Ueberschuss der Jodsäure als Jod und Sauerstoff verflüchtigt.

Mehrere neutralen jodsauren Salze entwickeln beim Glühen Sauerstoffgas und Jod, und es bleibt entweder reines Oxyd zurück, wie bei den Verbindungen der Jodsäure mit den meisten der eigentlichen Metalloxyde, oder eine Mengung von Oxyd und Jodmetall. Die Verbindungen der Jodsäure mit den alkalischen Erden hinterlassen beim Erhitzen überbasische überjodsaure Salze, während Sauerstoffgas und Jod entweicht. Es ist daher nur in den wenigsten Fällen möglich, aus der Menge des durchs Glühen erhaltenen Jodmetalls die Zusammensetzung des jodsauren und überjodsauren Salzes zu bestimmen. Mit mehr Sicherheit aber kann man oft die Menge des entstandenen Jodmetalls

finden, wenn man in den jodsauren Salzen die Jodsäure durch reducirende Mittel zersetzt, wie z. B. durch schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff u. s. w.

Will man in den jodsauren Salzen die Base allein bestimmen, so kann dies durch die gewöhnlichen Methoden geschehen, indem man dieselbe in Auflösungen durch kohlensaures Alkali als kohlensaures Oxyd, oder in den festen Salzen ohne Gefahr durch concentrirte Schwefelsäure als schwefelsaures Oxyd abscheidet.

Bei gehöriger Vorsicht kann man, nach Rammelsberg, bisweilen die Jodsäure aus den jodsauren Salzen als jodsaures Silberoxyd vermittelst salpetersauren Silberoxyds ausscheiden. Dies ist aber nur bei neutralen, oder bei solchen Auflösungen, die durch Salpetersäure schwach sauer sind, möglich. Der Niederschlag wird bei 100° C. getrocknet; er ist wasserfreies jodsaures Silberoxyd, aus dessen Gewicht das der Jodsäure berechnet werden kann. — Die Auflösungen, aus denen man die Jodsäure als jodsaures Silberoxyd fällen will, müssen keine ammoniakalischen Salze enthalten, weil in diesen das Silbersalz auflöslich ist.

Auch die Ueberjodsäure kann als überjodsaures Silberoxyd abgeschieden werden, doch bildet sie mit dem Silberoxyd nicht eine, sondern mehrere Verbindungen.

Trennung der jodsauren Salze von den Jodmetallen. — Sie könnte in vielen Fällen auf eine ähnliche Weise geschehen, wie die mancher Chlormetalle von chlorsauren Salzen, nämlich vermittelst phosphorsauren Silberoxyds (S. 599).

---

# LVI. Kiesel.

Bestimmung der Kieselsäure. — Die Menge der Kieselsäure in einer sauren Flüssigkeit scheidet man auf die Weise ab, dass man die Auflösung bis zur Trockniss abdampft. Während des Abdampfens fängt die Kieselsäure an, nach und nach sich gallertartig auszuscheiden. Hat man das Abdampfen der sauren Flüssigkeit bis zu einem gewissen geringen Volumen fortgesetzt und lässt dieselbe dann erkalten, so gerinnt sie nach dem Erkalten zu einer mehr oder weniger steifen Gallerte. In diesem Zustande ist aber die Kieselsäure noch nicht vollständig

abgeschieden; erst wenn diese Gallerte zur völligen Trockniss abgedunstet ist, so bleibt, wenn man dann die trockene Masse mit Wasser übergiefst, die ganze Menge der Kieselsäure unaufgelöst zurück. Sie wird dann auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Wenn die Gallerte nicht bis zur völligen Trockniss abgedampft worden, oder wenn die Kieselsäure sich nicht völlig aus dem Wasser abgesetzt hat, mit dem die trockene Masse übergossen worden ist, so läuft das Waschwasser äufserst langsam durchs Filtrum; besonders aber kann die gallertartige Kieselsäure die Poren des Filtrums oft vollkommen verstopfen. Die ausgewaschene Kieselsäure muss vollkommen getrocknet sein, wenn sie geglüht werden soll; ist sie noch etwas feucht, so stäubt sie oft stark, wenn sie dann geglüht wird, wodurch ziemlich viel Kieselsäure verloren gehen kann. Der Platintiegel muss nach dem Glühen mit einem gut schliefsenden Deckel bedeckt und gleich nach dem Erkalten gewogen werden. Lässt man die geglühte Kieselsäure im Tiegel ohne Deckel erkalten, so zieht sie schneller als sehr viele andere pulverförmige Substanzen Feuchtigkeit an, und vermehrt sich bedeutend an Gewicht. Es ist rathsam, nach dem Wägen, die Kieselsäure in einem gut bedeckten Tiegel noch einmal zu glühen, und nach dem Erkalten noch einmal zu wägen, um zu sehen, ob die Gewichte übereinstimmen. Sicherer ist es, die im bedeckten Tiegel geglühte Kieselsäure unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten zu lassen.

Das Filtrum, auf welchem die Kieselsäure gesammelt und ausgewaschen worden ist, lässt sich oft schwierig einäschern. Besonders ist dies der Fall, wenn die Kieselsäure noch etwas gallertartig und nicht vollständig getrocknet war.

Waren in der sauren Auflösung Basen enthalten, die beim Trocknen einen Theil der Säure verlieren können, und sich in basische, in Wasser unlösliche Verbindungen verwandeln, so könnten diese, mit der Kieselsäure gemengt, unaufgelöst zurückbleiben, wenn die eingetrocknete Masse mit Wasser übergossen ist. Um dies zu verhüten, betröpfelt man die eingetrocknete Masse gleichförmig mit einer Säure, am besten mit Chlorwasserstoffsäure, und lässt die feuchte Masse eine halbe Stunde hindurch stehen, ohne sie zu erwärmen. Dann erst wird sie mit Wasser übergossen, und so verfahren, wie so eben angegeben worden ist.

Geschah das Eintrocknen bei einer etwas starken Hitze, so

könnten sich einige Basen so innig mit der Kieselsäure verbunden haben, dass sie durch das Befeuchten selbst mit sehr concentrirter Chlorwasserstoffsäure nicht von derselben zu trennen, und nachher durch Wasser auflöslich zu machen sind. Es ist daher immer anzurathen, eine saure Flüssigkeit, aus welcher die Kieselsäure geschieden werden soll, zuerst zwar über freiem Feuer abzudampfen, zuletzt aber, wenn die Kieselsäure anfängt sich gallertartig abzuscheiden, das Abdampfen im Wasserbade unter öfterem Umrühren fortzusetzen. Das vollständige Eintrocknen erfolgt zwar langsamer, aber die Kieselsäure wird dadurch reiner abgeschieden. Auch die im Wasserbade abgedampfte trockene Masse wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf die oben angeführte Art behandelt.

Die Kieselsäure bildet mit anderen Oxyden Verbindungen, die theils durch stärkere Säuren leicht zersetzt werden können, theils aber der Einwirkung der stärksten Säuren widerstehen. Der Gang der Untersuchung ist bei den Verbindungen der Kieselsäure, die sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, ein ganz anderer, als bei denen, die durch Säuren nicht angegriffen werden. Im ersten Theil dieses Werkes S. 600 ist ein Verzeichniss von den in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen gegeben worden, welche sich durch Säuren zersetzen lassen, und welche der Zersetzung durch Säuren mehr oder weniger widerstehen.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden können. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die durch Säuren zersetzt werden, ist um vieles einfacher, als die der anderen. Man wählt zur Zersetzung dieser Verbindungen gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure, in manchen Fällen verdünnt, manchmal in mehr concentrirtem Zustande; nur bisweilen muss man Salpetersäure, auch wohl Schwefelsäure anwenden. Obgleich die meisten Verbindungen der Kieselsäure sich durch Schwefelsäure zersetzen lassen, wenn sie im fein zertheilten Zustande mit dieser digerirt werden, so bedient man sich derselben doch nur selten, weil die Anwendung der Schwefelsäure mannigfaltige Nachtheile verursacht. Auch die Anwendung der Salpetersäure kann unangenehme Folgen haben. Es wird weiter unten davon die Rede sein.

Diejenigen kieselsauren Verbindungen, welche durch Einwirkung der Säuren gelatiniren oder sich gar in denselben auf-

lösen (Thl. I, S. 600), werden am leichtesten zersetzt. Es soll zuerst von der Analyse dieser Silicate die Rede sein.

Die zu untersuchende kieselsaure Verbindung wird zuerst, in Papier gewickelt, sorgfältig in einem eisernen Mörser, oder auf einem Ambofs, oder am besten in einem Stahlmörser zerstofsen, und dann ohne Zusatz von Wasser in einem Agat- oder Chalcedonmörser möglichst fein in kleinen Mengen zum feinsten Pulver zerrieben. Gewöhnlich sind diese Mineralien nicht härter als die Materie des Mörsers, so dass nichts von demselben abgerieben und das Pulver des Minerals damit verunreinigt wird. Das Pulver trocknet man in einem kleinen Platintiegel bei 100° C., um es vor dem Abwägen von aller Feuchtigkeit zu befreien. Bei dieser Temperatur verlieren die meisten dieser Mineralien, wenn sie Krystallwasser enthalten, noch nichts von demselben. Nur bei wenigen, wie z. B. bei dem Laumonit, ist dies der Fall, und diese müssen dann bei einer niedrigeren Temperatur oder besser gar nicht getrocknet werden. Bei einer stärkeren Hitze, als der Kochpunkt des Wassers ist, das Pulver zu trocknen, ist nicht rathsam, weil dann nicht nur Wasser, sondern auch oft andere flüchtige Bestandtheile verjagt werden können. Nach dem Trocknen wird das Pulver gewogen.

Will man den Wassergehalt der kieselsauren Verbindung bestimmen, so erhitzt man das Mineral bis zum Glühen, und wägt es nach dem Erkalten. Es ist aber rathsam, diesen Versuch mit einer besonderen Menge der zu untersuchenden Silicate anzustellen, und dazu auch kein feines Pulver zu wählen, sondern ganze Stücke des Minerals, die man aber ebenfalls vor dem Wägen bei einer Temperatur von 100° C. getrocknet hat. Nach dem Glühen verlieren die meisten der leicht zersetzbaren wasserhaltigen Silicate die Eigenschaft, durch Säuren leicht zerlegt werden zu können. Die, welche beim Zersetztwerden gelatiniren, verlieren durchs Glühen diese Eigenschaft, und Säuren scheiden aus ihnen die Kieselsäure im pulverförmigen, nicht im gelatinösen Zustand ab.

Das abgewogene Pulver des nicht geglühten Silicats wird in ein Becherglas geschüttet, und der leere Platintiegel wiederum gewogen, um die geringe Menge des Pulvers, die an den Wänden des Tiegels haften geblieben ist, von der angewandten Menge abziehen zu können. In dem Becherglase rührt man das Pulver mit etwas Wasser vermittelst eines Glasstabes zu einem

gleichförmigen Brei an, und achtet darauf, dass alle kleinen zusammengeballten Klümpchen des Pulvers zerdrückt und Alles gleichförmig mit Wasser gemengt wird. Dann setzt man Chlorwasserstoffsäure von einem mäfsig concentrirten Zustande (nicht rauchend) hinzu, rührt mit dem Glasstabe beständig um, und fährt damit so lange fort, bis die Zersetzung vollendet ist. Durch das Reiben mit dem Glasstabe gegen die Wände und den Boden des Becherglases wird zuerst ein unangenehm tönendes Gekreisch hörbar, wie dies immer entsteht, wenn feiner Sand zwischen Glas gerieben wird. Jenes Geräusch entsteht durch das Reiben des unzersetzten Pulvers. In dem Maafse, dass aber das Silicat durch die Säure zersetzt wird, vermindert sich das Gekreisch, und hört man es gar nicht mehr, so ist die Zersetzung vollendet, und man hört nun mit dem Rühren auf. Die Kieselsäure, welche durch die Chlorwasserstoffsäure aus der Verbindung ausgeschieden ist, ist von einem solchen Zustand der Vertheilung, dass sie kein knirschendes Geräusch beim Reiben mit dem Glasstab hervorbringt.

Die Zersetzung ist immer mit einer Wärmeentwickelung verbunden, die aber um so geringer ist, je verdünnter die angewandte Chlorwasserstoffsäure war.

Man pflegt gewöhnlich das Pulver des Silicats im Becherglase unmittelbar mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiefsen, und nur anfangs umzurühren, und mit dem Umrühren aufzuhören, wenn eine gleichmäfsige Mengung des Silicats mit der Säure stattgefunden hat. Diese Methode der Zersetzung ist nicht anzurathen. Es entsteht zwar sehr bald dadurch eine Gallerte, die oft so steif ist, dass beim Umkehren des Glases nichts davon verschüttet werden kann; aber in dieser dicken Gallerte umgeben sehr oft Theile derselben noch unzersetztes Pulver des Silicats, und schützen dasselbe gegen die Einwirkung der selbst in grofsem Ueberschuss angewandten Chlorwasserstoffsäure, so dass ein kleiner Theil des Silicats nur unvollkommen zersetzt und ihm nicht die ganze Menge der Basen durch die Chlorwasserstoffsäure entzogen wird. Wenn man dann die entstandene steife Gallerte mit Wasser verdünnt, und mit einem Glasstabe die ausgeschiedene Kieselsäure gegen die Wände des Glases reibt, so hört man oft deutlich das Gekreisch; aber selbst, wenn man dasselbe nicht zu hören im Stande ist, so kann man dennoch noch nicht von der vollstän-

digen Zersetzung des Silicats überzeugt sein, da sich andere Verbindungen (saure Silicate) gebildet haben können, die beim Reiben kein Gekreisch hervorbringen und die sich nach ihrer Erzeugung öfters schwer zersetzen. Daher ist die oben angeführte Art der Zersetzung bei Silicaten, die sehr leicht zersetzbar sind, der gewöhnlichen vorzuziehen.

Einige Silicate, bei deren Zersetzung die Kieselsäure sich gallertartig absetzt, erfordern jedoch eine concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und andere aufserdem noch eine, wenn auch nur etwas erhöhte Temperatur, wie z. B. der Tschefkinit.

Manchmal kann man es auch bei Anwendung dieser Zersetzungsmethode nicht dahin bringen, dass der kreischende Ton beim Umrühren gänzlich aufhört, auch wenn das Silicat zu den durch Säuren sehr leicht zersetzbaren gehört. Dann ist das Silicat nicht von ganz reiner Beschaffenheit gewesen, sondern es war gemengt mit einem anderen Silicate, das der Einwirkung der Säuren mehr widersteht. Und dieser Fall ist gar nicht selten, da die zu untersuchenden kieselsauren Verbindungen oft durch das sorgfältigste Aussuchen nicht ganz von der Gebirgsmasse zu trennen sind, in welcher sie sich finden; und wenn dieselbe nun von feldspathartiger oder von quarziger Beschaffenheit ist, so werden die Theile durch die Chlorwasserstoffsäure gar nicht oder höchst wenig angegriffen. Man kann zwar nach der Verdünnung mit Wasser oft die leicht aufzuschlämmende Kieselsäure des zersetzten Silicats von diesen nicht durch die Säure zersetzten Theilen durch Schlämmen und Abgiefsen mechanisch trennen; allein dies glückt nie vollkommen, und um so unvollkommner, je feiner das Pulver des angewandten Silicats gerieben war; daher ist es besser, dasselbe nach der Bestimmung der Kieselsäure von derselben durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron auf eine weiter unten anzuführende Weise zu trennen.

Die Gallerte wird darauf mit Wasser, aber mit nicht zu vielem verdünnt, und in eine Porcellanschale gebracht, in welcher sie bis zur Trockniss abgedampft wird. Da das Abdampfen einer bedeutenden Menge einer Flüssigkeit in diesem Fall gerade unangenehm ist, da, wenn die Kieselsäure anfängt sich gallertartig abzuscheiden, sie leicht spritzt, weshalb auch dann beständig gerührt werden muss, so ist es vortheilhaft, nur die Flüssigkeit, nachdem man durch Umrühren so

viel wie möglich die abgeschiedene Kieselsäure in ihr suspendirt hat, in die Porcellanschale zu giefsen, und das Becherglas nicht vollständig mit Wasser auszuspülen. Man setzt dasselbe an einen warmen Ort, z. B. in einen Stubenofen, oder auf eine Sandkapelle, dessen Temperatur aber die von 100° C. nicht übersteigt.

Statt der Porcellanschale könnte zwar auch eine Platinschale angewandt werden, in welcher das Abdampfen schneller vor sich geht und ein Spritzen weniger zu befürchten ist. Aber selbst bei sehr kleinen Mengen von Mangan, Cer und anderen Stoffen, deren Gegenwart in dem zu untersuchenden Silicat man oft gar nicht vermuthet, kann aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor frei, und das Platin angegriffen werden, weshalb immer eine Porcellanschale beim Abdampfen vorzuziehen ist.

Die saure Flüssigkeit kann in der Porcellanschale zuerst durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt und abgedampft werden. So wie aber das Ganze sich concentrirt hat, rührt man mit einem Glasstabe fleifsig um. Wenn man aber bemerkt, dass die Kieselsäure anfängt sich gallertartig auszuscheiden, so erwärmt man die Porcellanschale durch ein Wasserbad. Hat dies eine bedeutend geringere Temperatur als die des kochenden Wassers, so braucht man nicht beständig umzurühren, sondern nur manchmal; man hat dann kein Spritzen zu befürchten. Zuletzt, wenn die Masse durchs Umrühren zu Klümpchen gebracht worden ist, und kein Spritzen mehr zu befürchten ist, steigert man die Hitze des Wasserbades bis zu der des kochenden Wassers, und erhält die Masse so lange in dieser Temperatur, bis sie nicht mehr nach freier Chlorwasserstoffsaure riecht, und man deutlich sieht, dass sie vollkommen trocken ist, und keine Klümpchen mehr enthält, die beim Zerdrücken noch feucht im Inneren erscheinen, was sehr gut zu erkennen ist. Dann lässt man das Ganze erkalten.

Einige in der Natur vorkommende Silicate (sie sind Theil I. S. 600 genannt worden) und alle künstlich auf nassem Wege dargestellte, nicht getrocknete Silicate, sind in Säuren vollständig auflöslich, ohne Kieselsäure gallertartig abzusetzen; wenn aber die saure Auflösung abgedampft wird, so gelatiniren sie bei einer gewissen Concentration, oder auch schon durchs Erhitzen. Bei der Analyse dieser Silicate wird die Auflösung

(zuletzt im Wasserbade) abgedampft, und dann eben so verfahren, wie so eben umständlich gezeigt worden ist.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die trockene Masse gleichmäfsig mit mäfsig concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wie dies schon oben, Seite 617, erwähnt ist, lässt das Ganze eine viertel oder halbe Stunde stehen, ohne es zu erwärmen, giefst dann Wasser hinzu, und filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure von den in der Chlorwasserstoffsäure aufgelösten Basen ab. Es ist gut, die Masse mit heifsem Wasser zu übergiefsen, und die Kieselsäure sich erst absetzen zu lassen. Bringt man sie sogleich mit wenig Wasser aufs Filtrum, so läuft die Flüssigkeit oft langsam durch dasselbe.

Hat man das Becherglas, in welchem das gepulverte Silicat durch eine Säure zersetzt worden ist, nicht ausgespült, sondern an einem mäfsig warmen Ort gestellt, damit das an den Wänden Haftende völlig eintrockne, so wird auch dies mit etwas Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet, dann Wasser hinzugefügt, und Alles sorgfältig aufs Filtrum gespült.

Man muss die Kieselsäure aus der Porcellanschale mit Hülfe der Fahne einer Feder recht sorgfältig aufs Filtrum bringen. Da sie nämlich im feuchten Zustande durchscheinend ist, so kann man oft nicht früher als nach dem vollständigen Trocknen bemerken, dass in der Porcellanschale noch etwas von derselben an den Wänden hängen geblieben war.

Wenn man ein leicht zersetzbares Silicat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt hat, so pflegt man häufig die durch Zersetzung entstandene Gallerte mit Wasser zu übergiefsen, und unmittelbar darauf, ohne das Ganze auf die beschriebene Weise bis zur Trockniss abzudampfen, die abgeschiedene Kieselsäure abzufiltriren. Dieses Verfahren hat aber mehrere Nachtheile. Theils wird nämlich die Kieselsäure dabei nicht so vollständig abgeschieden, — denn obgleich die Menge der aufgelöst bleibenden Kieselsäure bisweilen äufserst unbedeutend sein kann, so giebt es, wie dies schon oben bemerkt wurde, einige Silicate, die sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure auflösen, und die künstlich frisch gefällten Silicaten haben alle diese Eigenschaft; — theils wird ferner das Filtriren der Kieselsäure bedeutend erschwert, wenn man das Abdampfen unterlassen hat. Oft kann, besonders wenn man die Kieselsäure sich nicht hat vollständig absetzen

lassen, das Filtriren so aufgehalten werden, dass während eines ganzen Tages die Flüssigkeit nicht ganz vom Filtrum abläuft. Dies rührt von einer geringen Menge aufgelöster Kieselsäure her, die sich oft erst spät aus der Auflösung gallertartig abscheidet (Thl. I, S. 595), und in diesem gallertartigen Zustande die Poren des Filtrums ganz verstopfen kann. Durch das Abdampfen bis zur Trockniss wird dies vollständig vermieden, und auch das Auswaschen der Kieselsäure geht sehr leicht von statten. Beim Glühen derselben darf man die oben, S. 617, angeführten Vorsichtsmafsregeln nicht versäumen.

Da die Oxyde, die mit Kieselsäure verbunden vorkommen, meistens in Chlorwasserstoffsäure leicht auflöslich sind, so sind sie in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Enthält die Verbindung bedeutende Mengen von Bleioxyd oder Silberoxyd, so muss sie durch Salpetersäure und nicht durch Chlorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden, denn sonst würde ein grofser Theil des Chlorbleis und alles Chlorsilber bei der Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Die Silicate aber, die durch Zersetzung mit Säuren eine Gallerte bilden, enthalten nur selten diese beiden Oxyde in bedeutender Menge; sie finden sich nur häufig in künstlich bereiteten Verbindungen, wie z. B. in manchen Glasuren. Sie lassen sich meistentheils im sehr fein gepulverten Zustande durch warme Digestion mit Salpetersäure vollkommen zersetzen; doch wird bei dieser Zersetzung die Kieselsäure als Pulver, seltener als Gallerte abgeschieden.

Aber fast alle in der Natur vorkommende Silicate enthalten sehr kleine Mengen von einigen Metalloxyden, namentlich von Kupferoxyd, Bleioxyd und von Zinnoxyd. Obgleich oft die Quantitäten derselben fast unwägbar sind, so ist es nöthig, sie abzuscheiden, und ihre Gegenwart zu beweisen. Man hat sie in den meisten Fällen ganz übersehen, aber wenn die Analyse keinen blofs technischen, sondern einen wissenschaftlichen Zweck hat, so ist es von Wichtigkeit, diese Oxyde, wenn es auch nicht möglich ist, sie von einander zu scheiden, ihrer gemeinschaftlichen Menge nach zu bestimmen, und dann durch das Löthrohr zu untersuchen, welche Oxyde mit Sicherheit darin zu entdecken sind. Auch Titansäure findet sich sehr häufig, und weit häufiger als man es gewöhnlich glaubt, in sehr kleinen Mengen in den in der Natur vorkommenden Silicaten. Von der Abschei-

dung dieser Säure, welche mit Schwierigkeiten verbunden ist, soll erst weiter unten die Rede sein.

Es ist besonders für die Theorie der Entstehung der in der Natur vorkommenden Silicate von grofser Wichtigkeit, diese kleinen Mengen von metallischen Oxyden zu bestimmen, da diese oft darüber merkwürdige Aufschlüsse geben können. Man muss daher bei allen wissenschaftlichen Untersuchungen der Silicate es nie unterlassen, die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Weil aber die Menge jener Oxyde gewöhnlich so äufserst gering ist, so wendet man nicht Schwefelwasserstoffgas an, sondern Schwefelwasserstoffwasser, von dem man so viel hinzufügt, dass die Flüssigkeit schwach danach riecht. Man bedeckt darauf das Becherglas mit einer gut schliefsenden Glasplatte, und lässt es längere Zeit ruhig, am besten an einem sehr mäfsig erwärmten Ort stehen.

Durch den Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser bekommt man gewöhnlich eine Trübung, auch wenn jene Oxyde nicht in der Flüssigkeit vorhanden sein sollten, da häufig Eisenoxyd in derselben enthalten ist, das in Eisenoxydul verwandelt wird, während Schwefel sich abscheidet. Aber dieser Schwefel ist von etwas bräunlicher Farbe wenn er die Metalle der erwähnten Oxyde als Schwefelmetalle enthält. Nachdem man die Flüssigkeit sich durchs Stehen hat klären lassen, filtrirt man sie. Ist das Volumen derselben bedeutend, und der Absatz nur unbedeutend, so kann man auch die klare Flüssigkeit abgiefsen, und den geringen Bodensatz auf ein sehr kleines Filtrum bringen, auf welchem man ihn mit Wasser auswäscht, zu welchem man eine geringe Menge von Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt hat.

Die kleine Menge der erhaltenen Schwefelmetalle mit dem gemengten Schwefel und mit dem Filtrum wird nach dem Trocknen in einem kleinen Porcellantiegel beim Zutritt der Luft geglüht, wodurch die Schwefelmetalle, da ihre Menge sehr gering ist, sich vollständig in Oxyde verwandeln. Man bestimmt das Gewicht derselben. In den meisten Fällen beträgt es nur wenige Milligramme, selbst wenn man mehrere Gramme des Silicats zur Untersuchung angewandt hat. Durch Hülfe des Löthrohrs kann man selbst in diesen wenigen Milligrammen die Gegenwart des Kupfers, des Bleis oder des Zinns, oder auch aller dieser Metalle finden, indem man das Ganze durch Soda auf Kohle, allenfalls mit Hülfe von einer sehr geringen Menge von

Borax reducirt; die Gegenwart des Bleis findet man dann auf Kohle durch den Bleibeschlag, der durchs Erhitzen in der inneren Flamme hervorgebracht werden kann (Thl. I, S. 140), die des Kupfers, wenn man darauf das Ganze in Phosphorsalz auflöst und die Perle in der inneren Flamme behandelt (Thl. I, S. 162); die des Zinns, wenn man das reducirte Metall zu einer Phosphorsalzperle setzt, die eine sehr geringe Menge von Kupferoxyd aufgelöst enthält, das dadurch zu Oxydul reducirt wird (Thl. I, S. 244). — Bisweilen kann in den erhaltenen Schwefelmetallen auch Arsenik und Wolfram enthalten sein.

Beträgt die Menge der erhaltenen Metalloxyde mehr, beträgt sie z. B. einige Centigramme, so muss man versuchen, eine, wenn auch nur annähernd quantitative Trennung dieser Metalloxyde vorzunehmen. Zu dem Ende sucht man die Oxyde in einer Säure, am besten in Chlorwasserstoffsäure, aufzulösen; man sättigt darauf durch Ammoniak und fügt Schwefelammonium hinzu, wodurch bei Mitwirkung von etwas Wärme Schwefelzinn aufgelöst wird, dessen Auflösung man abdampft, und die trockene Masse vorsichtig glüht, wodurch man Zinnoxyd erhält (S. 289). Die Trennung des Schwefelbleis vom Schwefelkupfer geschieht wie es früher (S. 196) angegeben ist. Sollten die Oxyde der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, so schmelzt man sie in einem kleinen Porcellantiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel (S. 290).

In der von den Schwefelmetallen getrennten Flüssigkeit ist das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt worden. Letzteres muss wiederum zu Oxyd oxydirt werden. Es ist aber nicht rathsam, diese Oxydation durch Salpetersäure zu bewirken, wenn in der Auflösung noch Alkalien vorhanden sind, und ammoniakalische Salze verjagt werden müssen. Denn wenn Chlorammonium, mit salpetersaurem Ammoniak gemengt, verflüchtigt wird, so kann dies leicht zu einer kleinen Detonation, wenigstens zu einem Verluste an den feuerbeständigen Alkalien Veranlassung geben. Man bewirkt daher die Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd am besten durch Chlorwasser, von welchem man eine angemessene Menge hinzufügt, und das Ganze an einem mäfsig erwärmten Orte so lange stehen lässt, bis der Geruch des freien Chlors verschwunden ist.

Der gewöhnliche Gang der quantitativen Bestimmung der Basen, die mit der Kieselsäure verbunden waren, ergiebt sich aus dem Vorhergehenden. Man übersättigt die saure Flüssigkeit durch Ammoniak, und setzt nur wenig davon im Ueberschuss hinzu.

Dadurch werden Thonerde und Eisenoxyd gemeinschaftlich mit kleinen Mengen von Magnesia und Manganoxydul gefällt. Der Niederschlag wird, sorgfältig gegen den Zutritt der Luft geschützt, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt werde, filtrirt, und dann so behandelt, wie dies S. 118 angeführt worden ist. Wie es an dieser Stelle gezeigt wurde, scheidet man ferner die Kalkerde, die gröfseren Mengen von Magnesia und von Manganoxydul, sowie die Alkalien von einander.

Hierbei ist nun noch zu bemerken, dass die meisten der im Gange der Analyse ausgeschiedenen Stoffe sehr kleine Mengen von Kieselsäure enthalten, die bei genauen Untersuchungen bestimmt werden müssen. Diese Kieselsäure findet sich weit mehr, wenn nach der Zersetzung des Silicats das Ganze nicht bis zur Trockniss abgedampft worden ist, und weit weniger, wenn dies geschehen ist. Um diese Kieselsäure zu bestimmen, werden die geglühten und gewogenen Stoffe einzeln in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure dann unaufgelöst zurückbleibt. Man filtrirt sie von der Auflösung ab und süfst sie aus; darauf glüht man sie, und bestimmt das Gewicht derselben, welches man zu dem der Kieselsäure hinzurechnet, die im Anfange der Analyse erhalten worden war. Auf diese Weise bekommt man noch bei der Auflösung von 2 bis 3 Substanzen sehr kleine Mengen von Kieselsäure, die zusammen indessen weniger als ein Procent von der angewandten Menge der Verbindung betragen. Bei nicht sehr genauen Analysen pflegt man diese oft ganz zu vernachlässigen. Am meisten Kieselsäure erhält man bei der Wiederauflösung der Talkerde, wenn diese durch kohlensaures Kali gefällt worden war. Sie rührt indessen in diesem Falle wohl immer von einem Kieselsäuregehalt im kohlensauren Kali her. Hat man dieses Alkali nicht angewandt, so hinterlässt bei der Wiederauflösung die Talkerde entweder sehr wenig oder gar keine Kieselsäure. Bei der Wiederauflösung der Thonerde und des Eisenoxyds erhält man häufig etwas Kieselsäure, aber die erhaltene kohlensaure Kalkerde löst sich immer ohne Rückstand von Kieselsäure auf.

Trennung und Bestimmung der Kieselsäure in Verbindungen, die durch Säuren nicht zersetzt werden können. Zersetzung dieser Verbindungen vermittelst kohlensauren Alkali's. — Die Analyse der kieselsauren Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, ist schwieriger. Einige wenige von ihnen, wie Granat,

Idocras, Epidot und Axinit können, nachdem sie bei einem starken Feuer geschmolzen worden sind, im nachher gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure vollkommen zersetzt werden, und bilden dann eine Gallerte (Thl. I, S. 603). Die meisten derselben indessen zersetzen sich erst, wenn sie in fein gepulvertem Zustande mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen werden; es verbindet sich dann die Kieselsäure mit dem Alkali zu kieselsaurem Alkali, und die Basen, welche mit der Kieselsäure verbunden waren, werden abgeschieden. Die mit kohlensaurem Alkali geschmolzene Masse lässt sich dann durch Behandlung mit Säuren vollständig zersetzen.

Bei dieser Analyse sind jedoch viele Vorsichtsmafsregeln zu beobachten. Zuerst hat man darauf zu sehen, dass die kieselsaure Verbindung aufs feinste gepulvert ist, wenn man sie mit kohlensaurem Alkali zusammenschmelzt, denn sonst wird sie zuweilen nicht vollständig zersetzt. Um nun die zu untersuchende Substanz recht fein zu pulvern, zerklopft man sie zuerst zu einem groben Pulver; dies kann in einem Stahlmörser geschehen, doch kann man eben so gut die Substanz in Papier wickeln und auf einem harten Stein oder auf einer eisernen Platte mit einem Hammer zerschlagen, wodurch ein Stahlmörser ganz entbehrlich wird. Das gröbliche Pulver wird darauf in einem Mörser von Achat, oder besser auf einer Achatplatte mit Wasser gerieben. Wenn ein grofser Theil davon hinlänglich fein gepulvert ist, so giefst man Alles in ein Becherglas, und setzt noch mehr Wasser hinzu; dann rührt man das Ganze mit einem Glasstabe um und lässt es einige Augenblicke stehen, damit sich das grobe Pulver absetzen kann. Das feinere Pulver bleibt noch im Wasser suspendirt, und wird mit diesem in ein anderes Glas gegossen. Das grobe Pulver zerreibt man dann wieder im Mörser oder auf der Platte, und wiederholt die so eben beschriebene Operation. Das im Wasser suspendirte Pulver lässt man sich vollständig absetzen, giefst das Wasser davon ab und trocknet das Pulver. In dem abgegossenen opalisirenden Wasser schwimmt nur wenig von der gepulverten Verbindung; will man dies erhalten, so muss die Flüssigkeit abgedampft werden, da es durch Filtration nicht davon getrennt werden kann.

Auf diese Weise braucht man aber nur wenige Silicate, und zwar nur solche, die sich sehr schwer zersetzen lassen, zu behandeln. In vielen Fällen, wenn es nicht nöthig ist, die zu un-

tersuchende Verbindung aufs feinste gepulvert anzuwenden, braucht man sie nur in einem Achatmörser mit Wasser zu reiben, und darauf mit einer gröfseren Menge Wasser in dem Mörser zu übergiefsen; nach dem Umrühren saugt man dann das Wasser mit dem darin suspendirten Pulver in eine, an beiden Seiten offene Glasröhre auf, und bringt es in ein Glas. Das gröbste Pulver bleibt dann auf dem Boden des Mörsers und wird wieder gerieben.

Aber auch dies Verfahren ist in vielen Fällen gar nicht nöthig; denn die meisten Silicate lassen sich durchs Schmelzen vermittelst des kohlensauren Alkali's so leicht zerlegen, dass man das grobe Pulver derselben im trockenen Zustand in kleinen Mengen im Achatmörser ohne Zusatz von Wasser nur fein zu reiben braucht, wie das der durch Säuren leicht zersetzbaren Silicate (S. 619).

Wenn die geriebene Substanz nicht so hart wie Achat ist, so kann man wohl annehmen, dass sich vom Mörser nichts abgerieben hat; ist sie indessen härter, was jedoch nur selten stattfindet, so muss dies der Fall gewesen sein. Dies ist dann ein sehr unangenehmer Umstand, da die Menge des abgeriebenen Achats sich schwer bestimmen lässt. Man kann das grobe Pulver, das im Mörser zerrieben werden soll, genau wägen, und nachher aus der Gewichtszunahme des feinen Pulvers die Menge der abgeriebenen Achatmasse bestimmen. Doch ist es fast besser, das grobe Pulver in einem kleinen Mörser zu reiben, den man auf einer Wage, worauf grofse Quantitäten mit Genauigkeit abgewogen werden können, tarirt hat. Wiegt nun der Mörser nachher etwas weniger, so rührt dies von abgeriebener Achatmasse her. Da Achat fast nur aus reiner Kieselsäure besteht, so wird das Gewicht der abgeriebenen Achatmasse nachher von dem der erhaltenen Kieselsäure und von dem der zur Untersuchung angewandten kieselsauren Verbindung abgezogen. Aber auch dieses Verfahren hat seine Schwierigkeiten. Man kann indessen die wenigen kieselsäurehaltigen Substanzen, welche sich durch kohlensaures Alkali zerlegen lassen, und härter als Achat sind, auf die Weise in einem Stahlmörser zerkleinern, wie es weiter unten wird angegeben werden.

Von dem feinen Pulver legt man so viel, als man zur Analyse bestimmt, in einen kleinen tarirten Platintiegel, und trocknet

oder glüht es in demselben gelinde so lange, bis es nichts mehr an Gewicht verliert; darauf bestimmt man das Gewicht desselben. Enthielt die Substanz Eisenoxydul, oder ein anderes Oxyd, dessen Zusammensetzung durch das Glühen verändert wird, so darf man vor dem Wägen das Pulver nicht glühen, sondern nur bei 100° C. trocknen. Das gewogene Pulver schüttet man sorgfältig in einen gröfseren Platintiegel; nach dem Herausschütten bleibt eine höchst geringe Menge des Pulvers noch in dem kleinen Tiegel zurück, weshalb dieser nachher wieder gewogen werden muss. Man wird finden, dass gewöhnlich nur einige Milligramme noch darin enthalten sind, die man dann von dem Gewichte des zu analysirenden Pulvers abzieht.

Das Pulver wird in dem grofsen Platintiegel sehr sorgfältig mit dem drei und ein halb- oder vierfachen Gewichte desselben an reinem kohlensauren Kali, welches vorher in einem erwärmten Mörser muss zerrieben worden sein, gemengt. Das Mengen geschieht mit einem kleinen Glasstabe, der am Ende gut abgerundet ist, und muss so lange fortgesetzt werden, bis die Mengung aufs innigste erfolgt ist und keine kleine Klümpchen des Pulvers mehr zu bemerken sind; auch darf man mit dem Mengen nicht zu lange säumen, weil sonst das kohlensaure Kali feucht wird. Was von dem Pulver am Glasstabe hängen bleibt, wird sorgfältig mit einer trockenen Feder davon abgestrichen.

Statt des kohlensauren Kali's kann in den meisten Fällen mit gröfserem Vortheil kohlensaures Natron, nachdem es entwässert worden, angewandt werden; es hat dasselbe noch den Vorzug vor dem kohlensauren Kali, dass es während des Mengens mit dem Steinpulver nicht feucht wird, und man kann auch ziemlich sicher sein, dass durch dasselbe, da es fast immer frei von Kieselsäure ist, die Menge derselben nicht vermehrt wird; eine Sicherheit, welche man bei Anwendung des kohlensauren Kali's nicht haben kann. Auch bedarf man davon eine geringere Menge, als vom kohlensauren Kali, und es schmilzt auch leichter als das kohlensaure Kali und kann daher die Silicate schon bei einer geringen Hitze zersetzen. Jetzt wird ganz allgemein das kohlensaure Natron und fast nie mehr das kohlensaure Kali angewandt. Da ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen leichter schmilzt, als jedes der kohlensauren Alkalien für sich, so wendet man auch ein solches mit

Vortheil besonders bei solchen Silicaten an, welche sich schwer zerlegen lassen.

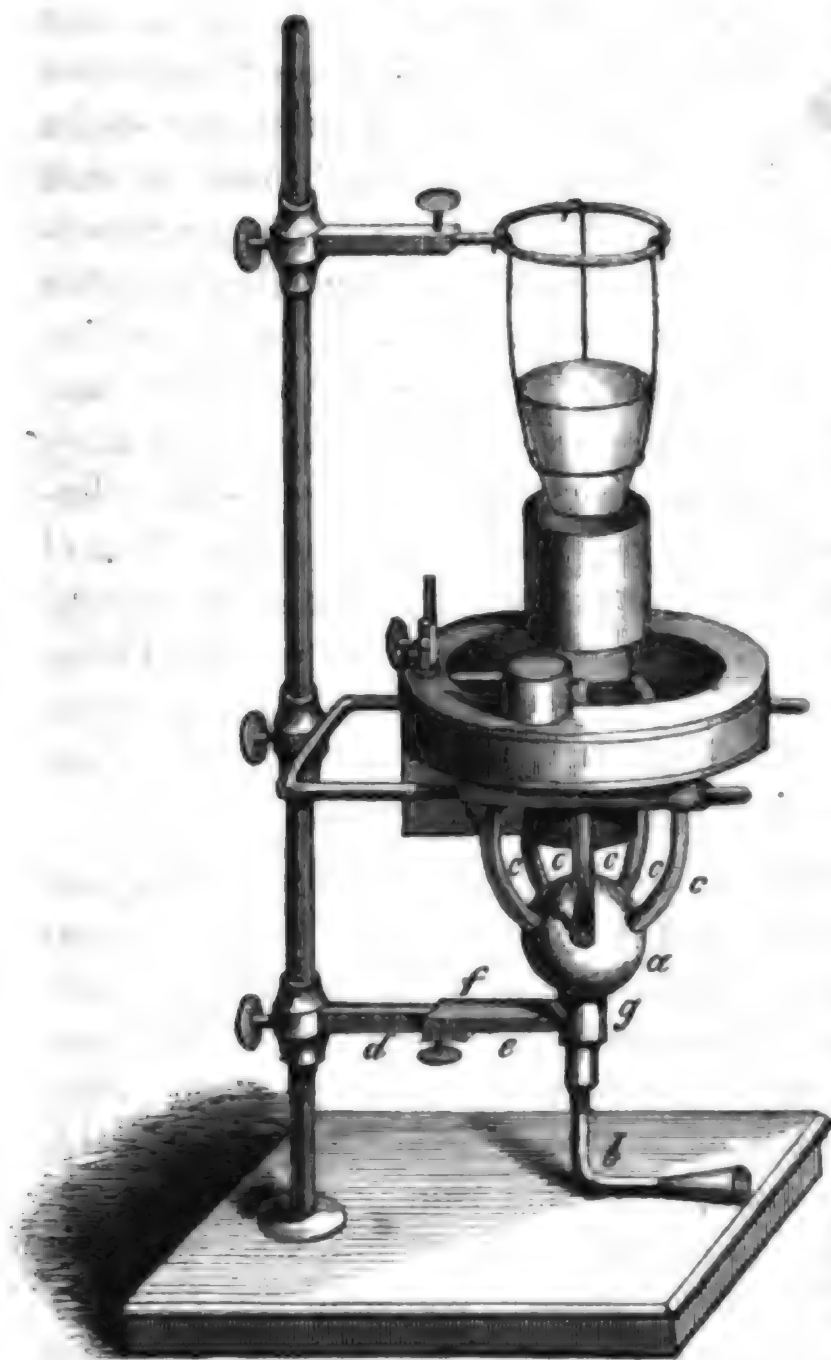
Wenn die Mengung geschehen ist, wird der Tiegel mit einem Deckel verschlossen. Man wendet dazu einen concaven Platindeckel an, den man auf den Platintiegel legt; diesen stellt man darauf in einen Windofen zwischen Kohlen. Anfangs giebt man ein schwaches Feuer, welches man bald verstärkt, so dass der Tiegel während einer halben oder einer ganzen Stunde der starken Glühhitze ausgesetzt wird. Da der Platintiegel beim Glühen zwischen Kohlen dadurch beschädigt wird, dass er sich an manchen Stellen, besonders am Deckel, mit einer geschmolzenen Masse bedeckt, die aus der Kieselsäure und den Oxyden in der Asche der Kohlen entsteht, und die sich schwer von der äufseren Oberfläche des Tiegels fortschaffen lässt, so stellt man ihn in einen hessischen Tiegel oder in einen Thontiegel, der aber nicht die gewöhnliche stark conische, sondern eine mehr cylindrische Form haben muss, und setzt einen passenden Deckel darauf. Auf den Boden des Thontiegels legt man ein wenig Magnesia, damit der Platintiegel nicht mit der Masse des Thontiegels zusammensintert. Dadurch, dass der Platintiegel in einen gröfseren Thontiegel gestellt wird, bewirkt man zugleich, dass er nicht umfällt, wenn die Kohlen ausgebrannt sind.

Man hat oft vorgeschlagen, auch bei quantitativen Analysen die Silicate durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zu glühen, und zur Zersetzung eine Mengung von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Atomverhältnissen anzuwenden, welche bei der Hitze, welche die Spirituslampe giebt, leicht zum Schmelzen kommt, und das Silicat zerlegen kann. Die Zerlegung findet auch dadurch oft vollkommen statt, aber da durch die Entweichung der Kohlensäure während des Schmelzens ein Spritzen hervorgebracht wird, so geht bei Anwendung eines kleinen Platintiegels leichter etwas verloren, während bei Anwendung eines grofsen Platintiegels, der freilich nur auf die beschriebene Weise im Kohlenfeuer behandelt werden darf, jeder Verlust durch Spritzen vermieden werden kann.

Man kann indessen auch einen gröfseren Platintiegel durch eine Spiritusflamme so stark erhitzen, dass darin die Silicate vollkommen durch kohlensaures Natron zersetzt werden, wenn man sich des Apparates bedient, den Plattner zuerst vorge-

schlagen hat (Pogg. Ann., Bd. 65, S. 611). Man kann denselben für eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge anfertigen lassen; die Einrichtung ergiebt sich aus der beistehenden Zeichnung Fig 15. *a* ist eine messingene hohle Kugel, an die sich unten ein aus zwei Stücken bestehendes, gebogenes Rohr *b*, ebenfalls aus Messing, anschliefst, dessen offenes Ende zur Aufnahme eines elastischen Rohrs dient, welches mit einem kleinen, mit einem Windreservoir versehenen Blasebalg verbunden ist, der eine hinreichende Menge Wind von etwa einem Zoll Quecksilber Pressung liefert, so dass sich der in jedem chemischen Laboratorium zum Glasblasen vorhandene Blasebalg recht gut dazu gebrauchen lässt.

Fig. 15.




Etwas über der Mitte der Kugel sind im Kreise fünf konische messingene Röhren *ccccc* eingelöthet, die von der Kugel aus so gebogen sind, dass das gerade auslaufende Ende einer jeden derselben mit der Axenlinie der cylindrischen Dille für den Docht einen Winkel von ungefähr 12° bildet, und das Ende selbst von der Aufsenseite der Dille nur einen geringen Abstand hat. Die Ausgangsöffnungen der fünf Röhren sind so weit, dass man bequem mit einer mäfsig starken Stricknadel hineinfahren, und sie, wenn es nöthig sein sollte, reinigen kann; das Ende einer solchen Röhre ist aber, wie bei einem Löthrohr mit einer besonderen cylindrisch gebohrten Auf-

steckspitze versehen, deren Oeffnung nur so weit ist, dass in dieselbe eine feine Nähnadel passt.

Zur Aufstellung dieses Apparats dient die Querstange *de*, welche bei *f* verlängert oder verkürzt werden kann; sie ist mit einer Hülse *g* versehen, in welcher sich der ganze Apparat um seine Axe bewegen lässt.

Soll dieses Blasrohr in Gebrauch genommen werden, so verbindet man dasselbe mit der Stange *d*, welche für immer an dem Stativ der Lampe befestigt sein kann, und stellt die Lampe so zwischen die fünf Röhren, dass die Enden der letzteren oder vielmehr die Enden der Aufsteckspitzen mit dem oberen Rand der Dille in eine Ebene fallen, und alle gleichen Abstand von der Dille haben.

Nachdem man hierauf die Lampe angezündet und den Schornstein aufgesetzt hat, stellt man über letzteren den Platintiegel mit dem zu schmelzenden Gemenge in eine Trage von mäfsig starkem Platindraht; die Entfernung, in welcher dies aber geschehen muss, hängt davon ab, ob man eine sehr starke oder nur eine mäfsig starke Hitze erzeugen will, wozu auch der Docht mehr oder weniger herausgezogen werden muss.

Gesetzt, man hätte ein schwer aufzuschliefsendes Silicat mit kohlensaurem Natron zu schmelzen, so stellt man im Anfange den Platintiegel so, dass der Boden desselben mit dem oberen Rande des Schornsteins in eine Ebene fällt, und zieht den Docht nur mäfsig weit heraus. Lässt man jetzt die Gebläseluft in die Flamme strömen, so wird schon eine so starke Hitze erzeugt, dass die Zersetzung des Silicats durch das kohlensaure Natron beginnt, ohne dass die Masse sich sehr aufbläht; in der Regel sintert sie nur zusammen. Zieht man hierauf, ohne das Blasen zu unterbrechen, den Docht etwas weiter heraus, damit sich mehr brennbare Gasarten entwickeln, und entfernt man den Platintiegel etwas mehr von dem Schornstein, so entsteht um den Tiegel herum, wo die Verbrennung der brennbaren Gasarten am vollkommensten geschieht, eine Hitze, bei welcher die Masse in wenigen Minuten zum Schmelzen kommt, ohne sich sehr aufzublähen, weil die an das Natron gebundene Kohlensäure schon gröfstentheils ausgetrieben wurde, noch ehe die Masse zum Schmelzen kam. Findet indessen doch noch ein zu starkes Aufblähen statt, so darf man nur die Hitze wieder etwas vermindern, was sich dadurch sehr leicht bewerkstelligen lässt, dass man den Docht etwas zurückzieht.

Wenn es darauf ankommt, eine sehr hohe Hitze zu erzeugen, so gelingt dies sehr leicht, wenn man die Lampe mit einem doppelten Dochte versieht, und zwar so, dass einer über den anderen geschoben wird; es muss jedoch vorausgesetzt werden, dass die Dille die dazu erforderliche Weite besitzt.

Auf diese Weise kann man jede kieselsaure Verbindung durch kohlensaures Natron zersetzen, und es auch deutlich erkennen, wann die Zersetzung beendet ist, sobald man von Zeit zu Zeit den Deckel des Tiegels etwas lüftet und nachsieht, ob noch Gasblasen aufsteigen, oder ob die flüssige Masse sich ganz ruhig verhält. Silicate, welche Basen enthalten, die sich in dem aus Kieselsäure und Natron gebildeten Glase auflösen, bilden eine vollkommen durchsichtige flüssige Masse, so dass man den Boden des Tiegels deutlich erkennt. — Die Zeit, welche man zur Zersetzung einer kieselsauren Verbindung zu verwenden hat, ist gering. Man braucht bei Anwendung von zwei Grammen der fein gepulverten Substanz mit sechs Grammen trockenem kohlensauren Natron selten länger als zehn Minuten zu blasen. Selbst Zircon kann in einer guten Viertelstunde vollständig zersetzt werden.

Um nöthigenfalls den Boden des Platintiegels recht stark erhitzen zu können, kann man in dem Apparat noch eine sechste Röhre anbringen lassen, die genau in die Axenlinie der Lampendille fällt. Diese Röhre muss dann aber in eine, auf die Kugel gelöthete Dille eingeschliffen sein, so dass sie zu jeder Zeit weggenommen und die Dille selbst mit einem Pfropfen verschlossen werden kann.

Je nachdem die zu untersuchende Substanz mehr oder weniger Kieselsäure enthält, ist bei ungefähr gleichen Mengen von hinzugesetztem kohlensauren Alkali die Masse im Tiegel entweder vollständig geschmolzen, oder nur zusammengesintert. Enthält die Verbindung Mangan, so ist die Farbe der Masse entweder bläulichgrün oder grün gefärbt, je nachdem weniger oder mehr Mangan zugegen ist. Nach dem vollständigen Erkalten kehrt man den Tiegel über einem Becherglase um, und sucht durch leises Drücken und Biegen die Verbindung los zu brechen und in das Glas zu schütten. Dies gelingt sehr gut, wenn die Masse bloſs zusammengesintert ist; sie kann dann gewöhnlich in einem Stücke vom Tiegel losgemacht werden. Weniger gut gelingt es, wenn die Masse geschmolzen ist; dann bleibt gewöhnlich, ungeachtet des

Biegens, eine grofse Menge der Masse im Tiegel zurück. Diese weicht man durch Wasser auf, und spült so viel wie möglich davon in das Becherglas. Die letzten Antheile der geglühten Masse, die nun noch im Tiegel zurückgeblieben sind, übergiefst man mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure; sie lösen sich dann leicht vom Tiegel ab. Auch gröfsere Theile der Masse können leichter durch etwas Chlorwasserstoffsäure, als durch blofses Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht werden, doch muss man hierbei vorsichtig sein; denn wenn eine grofse Menge Säure plötzlich hinzugesetzt wird, so entsteht ein so starkes Brausen von entweichender Kohlensäure, dass dadurch leicht ein Verlust verursacht werden kann.

In den meisten Fällen findet beim Entweichen der Kohlensäure durchs Glühen ein Spritzen statt, wodurch Theilchen der Masse gegen den Platindeckel geschleudert werden, die oft nach der Mitte desselben zusammengeflossen sind. Der Deckel wird daher ebenfalls in Wasser gelegt, und diese Theilchen zuletzt mit Chlorwasserstoffsäure aufgeweicht, wie die Masse im Tiegel.

Hat man den grofsen Platintiegel mit einem gewöhnlichen Platindeckel bedeckt, der etwas convex ist, so fliefsen diese durch Spritzen an den Deckel geschleuderten Theile herab, setzen sich zwischen Deckel und Tiegel, und kleben diesen nach dem Erkalten fest zu, so dass er mit Schwierigkeit zu öffnen ist. Hierbei ist oft ein Verlust nicht zu vermeiden. Es muss daher immer ein concaver Platindeckel angewandt werden.

Nur wenn man das Feuer im Ofen sehr allmälig verstärkt hat, und die Masse nach der Zersetzung eine mehr zusammengesinterte als geschmolzene ist, entweicht die Kohlensäure, ohne ein Spritzen zu verursachen. Dies ist jedoch nur selten der Fall.

Wenn man auf der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge in einem kleinen Platintiegel die Zersetzung auf die oben angeführte Weise bewirkt, so werden durch Spritzen mehr Theilchen an den Deckel geschleudert, und ein Verlust ist, auch wenn man einen concaven Platindeckel angewandt hat, weniger leicht zu vermeiden, als bei Anwendung eines grofsen Tiegels.

Enthält die geglühte Masse Mangan, Cer oder Chrom, so darf man sie im Platintiegel nur mit Wasser aufweichen, weil die höheren Oxydationsstufen dieser Metalle aus der Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickeln, wodurch der Platintiegel angegriffen wird. Es ist dies selbst der Fall, wenn in der Verbindung nur ein bis zwei Procent Manganoxydul enthalten sind.

Nachdem nun die geglühte Masse in ein Becherglas gespült ist, setzt man, wenn sie durch das Spülen nicht mit einer hinlänglichen Menge Wasser in Berührung gekommen ist, noch mehr Wasser hinzu, und lässt sie an einem warmen Orte aufweichen; erst dann macht man die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure sauer. Hierbei muss man vorsichtig sein, und die Säure nur in kleinen Portionen hinzusetzen, um ein zu starkes Brausen zu vermeiden. Man bedeckt daher das Becherglas mit einer concaven Glasplatte. Hat das starke Brausen aufgehört, so setzt man das Glas an einen warmen Ort; nach gehöriger Digestion ist dann Alles zersetzt. — Man muss aber nicht unmittelbar, ohne Wasser hinzuzufügen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen; denn sonst scheidet sich auf der Oberfläche gelatinöse Kieselsäure ab, welche den inneren Theil sehr lange gegen die Einwirkung der Säure schützt.

Die Menge des Wassers, welche man zur geglühten Masse setzt, ist zwar willkührlich, doch muss man nicht unnöthiger Weise eine zu grofse Menge hinzufügen, weil das nachherige Abdampfen dadurch erschwert wird. Hat man zwei bis drei Gramme eines Silicats und die gehörige Menge vom kohlensauren Alkali zur Untersuchung angewandt, so muss die geglühte Masse mit ungefähr 8 Loth Wasser übergossen und damit aufgeweicht werden. Ein grofser Theil der Kieselsäure bleibt nach der Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure in Gestalt zarter Flocken ungelöst, ein anderer Theil derselben löst sich in der Flüssigkeit auf. Oft auch wird alle Kieselsäure bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; dies ist vorzüglich dann der Fall, wenn man eine grofse Menge kohlensauren Alkali's angewandt, und zum Ausspülen sehr viel Wasser gebraucht hat, oder wenn die Substanz nur wenig Kieselsäure enthält (Theil I, Seite 595).

Jetzt erst kann man sehen, ob die zu untersuchende Substanz vollständig durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt worden ist. Man reibt zu dem Ende mit einem Glasstabe an den Wänden und am Boden des Gefäfses; unzersetztes Pulver giebt sich dann durch den entstehenden kreischenden Ton zu erkennen.

Die saure Flüssigkeit mit der ausgeschiedenen Kieselsäure wird bis zur Trockniss abgedampft; es kann dies in einer Platinschale, oder, in Ermangelung derselben, in einer Porcellan-

schale geschehen. Wenn Mangan, Cer oder Chrom vorhanden sind, muss man sich hüten, die Flüssigkeit in einer Platinschale abzudampfen; man darf in diesem Falle nur eine Porcellanschale anwenden. Das Abdampfen kann anfangs vorsichtig über freiem Feuer durch eine sehr kleine Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge mit Hülfe des Schutzblechs stattfinden, später geschieht sie auf einer Sandkapelle bei gelinder Hitze, die besonders gegen das Ende sehr schwach sein muss. Das Löschpapier, womit die Schale bedeckt wird, um die Flüssigkeit vor Staub zu bewahren, muss oft erneuert werden, weil es sehr bald von der entweichenden Chlorwasserstoffsäure zerfressen wird. Wenn die Flüssigkeit so weit abgedampft ist, dass sie anfängt dickflüssig zu werden, muss man nur eine äufserst gelinde Hitze anwenden, weil die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure bei stärkerem Erwärmen leicht ein Spritzen verursachen kann, wodurch die Analyse ungenau wird. Will man hingegen das Abdampfen durch eine stärkere Hitze beschleunigen, so muss man während des Abdampfens die dickliche Masse mit einem Glasstabe beständig umrühren, um ein Spritzen und einen Verlust zu verhüten. Gegen das Ende darf man nur ein Wasserbad anwenden, und muss alle Vorsichtsmafsregeln beobachten, die oben S. 621 ausführlich angegeben sind. Man hört mit dem Abdampfen auf, wenn die Masse vollkommen trocken geworden ist.

Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gleichmäfsig befeuchtet und in der Kälte eine halbe Stunde damit in Berührung gelassen; hierauf übergiefst man die befeuchtete Masse mit Wasser. Dadurch werden alle basischen Bestandtheile der Substanz aufgelöst, während die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Diese wird abfiltrirt und gehörig ausgesüfst. Die Flüssigkeit läuft zwar etwas langsam ab; die Kieselsäure verstopft aber nicht die Poren des Papiers, wenn das Abdampfen bis zur völligen Trockniss geschehen ist. Man lässt hierauf die Kieselsäure vollkommen trocknen, glüht sie dann vorsichtig und bestimmt das Gewicht derselben. Dann prüft man sie auf eine Weise, wie weiter unten ausführlich angegeben ist.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit wird eben so behandelt, wie es S. 624 bei dem Gange der Untersuchung solcher kieselsäurehaltiger Substanzen, die sich durch Säuren zersetzen lassen, gezeigt worden ist. War

in dem Silicat Eisenoxydul enthalten, so ist dieses durch das Eintrocknen der chlorwasserstoffsauren Auflösung vollständig in Eisenoxyd verwandelt worden. — Man muss auch bei diesen Analysen nie unterlassen, die Flüssigkeit zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen, um sehr kleine Mengen von metallischen Oxyden als Schwefelmetalle abzuscheiden. — Die einzelnen abgeschiedenen Stoffe enthalten bei diesen Analysen ebenfalls oft sehr kleine Mengen von Kieselsäure, welche davon getrennt, und bei genauen Analysen stets ihrem Gewichte nach bestimmt werden müssen. — War in der Substanz Eisenoxyd, so hat sich dies durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in Oxydul verwandelt. Das Eisenoxydul wird, wie es schon oben S. 626 angeführt worden ist, durch Chlorwasser wieder in Oxyd verwandelt. Aber da man hier in der Flüssigkeit keine feuerbeständige Alkalien bestimmen kann, und eine Verjagung ammoniakalischer Salze durchs Erhitzen nicht stattfindet, kann man auch in Ermangelung von Chlorwasser Salpetersäure anwenden, und die Flüssigkeit mit etwas von dieser Säure erhitzen.

Das Befeuchten der eingetrockneten Masse durch Chlorwasserstoffsäure geschieht, wie dies schon oben S. 623 erörtert worden ist, deshalb, weil mehrere Substanzen während des Eintrocknens, vorzüglich zuletzt, wenn die Masse trocken zu werden anfängt, einen Theil ihrer Säure verlieren, und dadurch zum Theil unlöslich in Wasser werden. Dies findet hier mehr statt, als bei den Analysen der durch Säuren leicht zersetzbaren Silicate. Denn aufser der Thonerde ist es besonders die Magnesia und das Eisenoxyd, welche durchs Eintrocknen in Wasser zum Theil unauflöslich werden; die beiden letzteren finden sich aber in den durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten selten oder in kleiner Menge. Diese müssen aber im trockenen Zustande mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet werden, um sich nachher in hinzugesetztem Wasser aufzulösen, was nicht vollständig geschieht, wenn man gleich zu der trockenen Masse Wasser hinzusetzt, das durch Chlorwasserstoffsäure etwas sauer gemacht worden ist. Dadurch würde man, wenn viel Eisenoxyd zugegen ist, immer eine röthlich gefärbte Kieselsäure erhalten, die durch dieses Oxyd verunreinigt ist, was nicht so leicht stattfindet, wenn vor dem Hinzusetzen des Wassers die trockene Masse erst mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war. Hat man zuletzt die Masse im Wasserbade abgedampft,

so hat man weniger zu befürchten, dass die Kieselsäure durch geringe Einmengungen von Eisenoxyd oder von Thonerde verunreinigt sei; wohl aber, wenn das Eintrocknen zuletzt bei stärkerer Hitze geschah, in welchem Fall es bei eisenhaltigen Silicaten oft nicht zu vermeiden ist, dass man ungeachtet des Befeuchtens mit Chlorwasserstoffsäure eine röthliche Kieselsäure erhält.

Die Kieselsäure sieht oft vor dem Glühen etwas schmutzig aus, namentlich wenn während des Abdampfens Staub oder Schmutz in die Masse gekommen ist. Nach dem Glühen aber erscheint sie vollkommen weifs, wenn sie rein war.

Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Wenn eine kieselsäurehaltige Substanz durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, so kann man nachher fast alle Bestandtheile derselben auf die gewöhnliche Weise quantitativ bestimmen. Die feuerbeständigen Alkalien aber erfordern zu ihrer quantitativen Bestimmung, wenn sie in kieselsäurehaltigen Substanzen zugegen sind, ein anderes Verfahren. Man zersetzt gewöhnlich in diesem Falle, wenn man eine hinreichende Menge von der Substanz hat, einen Theil derselben durch kohlensaures Alkali, um die Menge der Kieselsäure und die der meisten anderen Bestandtheile zu bestimmen; einen anderen Theil verwendet man aber zur Bestimmung der feuerbeständigen Alkalien. Allein die meisten hierzu in Vorschlag gebrachten Methoden geben ein etwas zu geringes Resultat. Es sollen hier nur diejenigen Methoden angeführt werden, welche bei gehöriger Vorsicht, am meisten genaue Resultate geben können. Man kann zu diesem Zwecke die Substanz nämlich entweder durch salpetersaure Baryterde, durch kohlensaure Baryterde, durch Flufsspath oder durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst salpetersaurer Baryterde. — Diese Art der Zersetzung war die erste, die man früher anwandte, um in den durch Säuren nicht oder schwer zersetzbaren Silicaten die feuerbeständigen Alkalien zu bestimmen. Sie rührt von Valentin Rose her. Die Anwendung derselben ist aber mit Schwierigkeiten verknüpft, weshalb man später statt der salpetersauren die kohlensaure Baryterde angewandt hat. Die salpetersaure Baryterde zersetzt sich nämlich beim Glühen, und die entstehende

reine Baryterde bewirkt allein die Zersetzung der Silicate. Da aber die Baryterde beim Glühen den Platintiegel beschädigt, so ist man genöthigt, die Zersetzung in einem Silbertiegel vorzunehmen, welcher keine sehr starke Hitze erträgt. Man mengt das fein geschlämmte Pulver des Silicats mit gepulverter salpetersaurer Baryterde. Letztere muss vorher sehr fein gerieben werden, weil sie als grobes Pulver oft stark bei der ersten Einwirkung der Hitze decrepitirt, wodurch leicht Verluste entstehen können. Der unangenehmste Umstand bei der Zersetzung des Silicats durch salpetersaure Baryterde ist aber nun der, dass letztere bei der Zersetzung sich stark bläht, und sehr leicht über den Rand des Tiegels steigen kann, auch wenn derselbe geräumig ist. Man vermeidet dies am besten auf die Weise, dass man zuerst einen geringen Theil der Mengung des gepulverten Silicats mit der fein gepulverten salpetersauren Baryterde in diesem geräumigen Silbertiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erst gelinde und dann stärker erhitzt, und mit dem starken Erhitzen so lange fortfährt, bis die Zersetzung des salpetersauren Salzes ganz oder so weit erfolgt, als durch die Hitze der Spiritusflamme möglich ist, und das Steigen der Masse ganz aufgehört hat Nach dem Erkalten bringt man dann einen neuen Theil der Mengung in den Tiegel und erhitzt wie zuvor, womit man so lange fortfährt, bis die ganze Menge über der Spirituslampe geglüht und fast gänzlich zersetzt worden ist. Dann setzt man nach dem Erkalten den Silbertiegel einem Kohlenfeuer aus. Man stellt ihn am besten wie einen grofsen Platintiegel auf die S. 631 beschriebene Weise in einen Thontiegel, dessen Boden man mit etwas Magnesia bestreut hat, und erhitzt ihn so stark, als es das Silber, ohne zu schmelzen, ertragen kann. Nach dem Erkalten behandelt man die geglühte Masse als wenn statt der salpetersauren Baryterde kohlensaure angewandt worden wäre, wovon sogleich weiter unten umständlich die Rede sein wird. Es tritt aber hier noch ein besonders unangenehmer Umstand ein. Hat man nämlich den gröfsten Theil der geglühten Masse durch Aufweichen mit Wasser aus dem Tiegel gebracht, und wendet man Chlorwasserstoffsäure an, um die letzten Theile der Masse von den Wänden abzulösen, so enthält die nachher abgeschiedene Kieselsäure stets Chlorsilber. Man kann dies zwar von derselben ziemlich trennen, wenn man die Kieselsäure, nach dem Aussüfsen mit Wasser, zuletzt mit concentrirtem Ammoniak übergiefst, welches

das Chlorsilber auflöst, doch kann dadurch gemeinschaftlich mit dem Chlorsilber etwas Kieselsäure aufgelöst werden.

Da die salpetersaure Baryterde bei der Zersetzung schmilzt, so kann sie zwar leichter die vollständige Zersetzung des Silicats bewirken, zumal da auch die durchs Glühen entstandene Baryterde viel kräftiger wirkt, als die kohlensaure; aber die angeführten Unannehmlichkeiten bei der Anwendung sind so bedeutend, dass man diese Methode gar nicht mehr, oder doch nur bei der Zerlegung von solchen Silicaten anwendet, die nicht fein geschlämmt werden können, wie z. B. die Glimmerarten, oder auch bei solchen, welche der Einwirkung der kohlensauren Baryterde widerstehen.

Der Silbertiegel, welcher bei diesen Untersuchungen angewandt wird, muss sehr stark sein, weil ein dünner Tiegel leicht beim Glühen feine Risse erhält, durch welche ein Theil der schmelzenden Masse dringt.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst kohlensaurer Baryterde. — Diese Modification der vorigen Methode ist zuerst von Gehlen eingeführt worden. Man muss hierbei die kieselsäurehaltige Substanz vorher aufserordentlich fein pulvern, weit feiner noch, als wenn sie durch kohlensaures Alkali zersetzt werden soll. Dann wägt man eine gehörige Menge davon ab, und mengt sie aufs innigste in einem Platintiegel mit dem Fünf- bis Sechsfachen ihres Gewichts an sehr reiner kohlensaurer Baryterde. Es darf diese nicht aus der Auflösung eines Baryterdesalzes durch ein feuerbeständiges kohlensaures Alkali gefällt worden sein, weil sie dann noch etwas von demselben enthalten könnte. Um sie sich zu diesem Zwecke zu bereiten, darf man zur Fällung derselben nur kohlensaures Ammoniak anwenden.

Das Mengen des Pulvers mit der kohlensauren Baryterde muss aufserordentlich sorgfältig geschehen, weil hiervon vorzüglich die vollständige Zersetzung abhängt. Es wird die Verbindung weit schwerer durch kohlensaure Baryterde, als durch kohlensaures Alkali zersetzt, schon weil das kohlensaure Alkali schmilzt, und dadurch doch, auch bei einer unvollkommneren Mengung, mit allen Theilen des Pulvers in Berührung kommt. Die kohlensaure Baryterde schmilzt nicht, wenn man nicht die Hitze bis zum Weifsglühen verstärkt, sondern sie sintert nur mit den kieselsäurehaltigen Substanzen zusammen;

dies geschieht auch nur dann, wenn jedes feinste Theilchen der Verbindung mit einer Hülle von kohlensaurer Baryterde umgeben ist. Man muss daher beim Mengen mit vieler Vorsicht zu Werke gehen, und darauf wenigstens eine halbe Stunde Zeit verwenden.

Der gröfsere Vortheil dieser Methode vor der so eben beschriebenen besteht darin, dass man den Silbertiegel vermeidet, und einen Platintiegel anwenden kann.

Der Platintiegel wird, nach der Mengung, einer sehr starken Hitze ausgesetzt, die weit stärker sein muss, als wenn zur Zersetzung kohlensaures Alkali angewandt würde. Je stärker die Hitze hierbei ist, desto vollkommener erfolgt die Zersetzung. Nach vollständigem Erkalten behandelt man die geglühte Masse so, als wenn sie mit kohlensaurem Alkali geschmolzen worden wäre. Die zusammengesinterte Masse wird in ein Becherglas geschüttet, und erst mit Wasser und dann mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Die Säure muss indessen mit Wasser ziemlich verdünnt sein, und darf nicht in zu grofsem Ueberschuss angewandt werden, weil das entstehende Chlorbaryum in Chlorwasserstoffsäure, besonders wenn diese nicht mit vielem Wasser verdünnt worden ist, sich schwer auflöst.

Nachdem die Zersetzung der geglühten Masse durch die Säure erfolgt ist, muss man sorgfältig zusehen, ob noch unzersetztes Pulver vorhanden ist, was sehr oft der Fall zu sein pflegt, wenn die Mengung der Substanz mit der kohlensauren Baryterde nicht sehr innig geschehen ist. Ist in diesem Fall die Menge des unzersetzten Pulvers sehr bedeutend, und hat man eine hinreichende Quantität von der zu untersuchenden Substanz, so thut man oft am besten, wenn man eine neue Analyse anfängt oder das unzersetzte Pulver noch einmal mit kohlensaurer Baryterde glüht. Will man dies nicht, so muss man durch Schlämmen den gröfsten Theil der leichten flockig ausgeschiedenen Kieselsäure von dem schweren, unzersetzten Pulver zu trennen suchen; die unzersetzte Masse wird dann dem Gewichte nach bestimmt und von der angewandten Menge der Substanz abgezogen, oder besser auf die weiter unten anzuführende Art durch kohlensaures Natron von der Kieselsäure getrennt.

Die Menge der ausgeschiedenen Kieselsäure ist, wenn man die Zerlegung durch kohlensaure Baryterde bewirkt hat, gröfser, als wenn kohlensaures Kali zur Zersetzung genommen

wird; es bleibt jedoch immer noch eine bedeutende Menge derselben in der sauren Flüssigkeit aufgelöst. Um diese auszuscheiden, verfährt man auf dieselbe Weise, wie es oben, S. 617 beschrieben worden ist. Zuletzt dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur vollkommnen Trockniss ab. Die trockene Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure, welche frei von jeder Spur von Schwefelsäure sein muss, benetzt und eine halbe Stunde stehen gelassen, damit die Säure gehörig einwirkt. Hierauf setzt man Wasser hinzu; es bleibt dann die Kieselsäure ungelöst zurück. Man muss aber nie versäumen, das Gewicht derselben zu bestimmen, wenn man auch aus einer anderen Analyse durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali die Menge der Kieselsäure in der zu untersuchenden Substanz schon gefunden hat. Stimmen die Gewichte beider erhaltenen Mengen von Kieselsäure mit einander überein, so kann man vollkommen überzeugt sein, dass die Substanz durch kohlensaure Baryterde eben so gut aufgeschlossen worden ist, wie durch kohlensaures Alkali.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit wird, nachdem man vorher durch Schwefelwasserstoffwasser die kleinen Mengen von Metalloxyden als Schwefelmetalle gefällt, und bei Anwesenheit von Eisen das entstandene Eisenoxydul durch Chlorwasser wiederum zu Oxyd oxydirt hat, durch Schwefelsäure die Baryterde als schwefelsaure Baryterde gefällt. Man muss sich aber hüten, einen grofsen Ueberschuss von Schwefelsäure hinzuzusetzen, denn je weniger überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, um so besser kann nachher die Menge des Alkali's bestimmt werden. Die grofse Masse der erhaltenen schwefelsauren Baryterde wird ausgesüfst, und das Aussüfsen muss lange fortgesetzt werden, wenn die zu untersuchende Verbindung eine bedeutende Menge von Kalkerde enthält. Ist die Quantität derselben sehr grofs, so pflegt man die schwefelsaure Baryterde nicht so lange auszusüfsen, bis sie keine schwefelsaure Kalkerde mehr enthält, sondern nur so lange, bis alles schwefelsaure Alkali ausgesüfst ist.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann gewöhnlich mit Ammoniak versetzt, wodurch Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden. Die Quantitäten derselben thut man gut, einzeln zu bestimmen, und mit denen zu vergleichen, die bei der anderen Analyse, bei welcher man die Substanz durch kohlensaures Alkali zerlegte, erhalten wurden. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die aufgelöste schwefelsaure Kalk-

erde, wenn diese vorhanden ist, gefällt. Wenn nun weder Talkerde, noch Manganoxydul, noch überhaupt, aufser Alkali, andere Bestandtheile, die durch Ammoniak entweder gar nicht, oder nur unvollständig gefällt werden, vorhanden sind, so befinden sich in der Flüssigkeit, die von dem Niederschlag abfiltrirt worden ist, als feuerbeständige Bestandtheile nur Alkalien, und zwar an Schwefelsäure gebunden. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, und glüht die trockene Masse, wodurch die ammoniakalischen Salze verflüchtigt werden und saures schwefelsaures Alkali zurückbleibt.

Bei dem Glühen der trockenen Masse muss man die gröfste Vorsicht anwenden, weil gerade hierbei der gröfste Verlust an Alkali entstehen kann. Die trockene Masse enthält nämlich, aufser dem schwefelsauren feuerbeständigen Alkali, schwefelsaures Ammoniak, Chlorammonium und auch noch oxalsaures Ammoniak, wenn man die Kalkerde hierdurch gefällt hat. Von diesen Substanzen verfliegt beim Glühen das Chlorammonium leicht ohne zu schmelzen; auch die kleine Menge des oxalsauren Ammoniaks wird in kohlensaures Ammoniak verwandelt und verjagt, ohne dass dadurch ein Verlust entsteht; das schwefelsaure Ammoniak aber schmilzt beim Erhitzen, und geräth dann ins Kochen. Hierbei spritzt es ziemlich stark und kann leicht einen Verlust an feuerbeständigem schwefelsauren Alkali bewirken. Je kleiner der Ueberschuss an Schwefelsäure ist, den man angewandt hat, um die Baryterde zu fällen, desto leichter geschieht das Verjagen der ammoniakalischen Salze, weil dann die Menge des schwefelsauren Ammoniaks nur gering ist. Um die trockene Masse zu glühen, wendet man am besten eine geräumige Platinschale an, in welcher die Flüssigkeit auch vorher abgedampft worden ist; in dieser kann am wenigsten durch Spritzen verloren gehen. Wenn dann fast alle flüchtigen Salze verjagt sind, spült man den Rückstand mit Wasser in eine kleine tarirte Platinschale oder in einen Platintiegel, dampft ihn bis zur Trockniss ab, und glüht ihn. Da der Rückstand nur aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, so muss man während des Glühens festes kohlensaures Ammoniak zu demselben hinzusetzen (S. 3); man erhält dadurch neutrales schwefelsaures Alkali, dessen Gewicht man bestimmt, und daraus die Menge des Alkali's berechnet.

Wenn Magnesia zugleich mit einem Alkali in der zu untersuchenden Substanz enthalten ist, so ist die Bestimmung des Al-

kali's noch schwieriger. In diesem Falle dampft man die Flüssigkeit, welche von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirt worden ist, und an feuerbeständigen Bestandtheilen nur Alkali und Magnesia enthält, bis zur Trockniss ab, bestimmt das gemeinschaftliche Gewicht des schwefelsauren Alkali's und der schwefelsauren Talkerde, und trennt beide durch eine Auflösung von essigsaurer Baryterde auf die Weise von einander, wie es oben, S. 41, angegeben worden ist. Die kleine Menge der Talkerde, welche durch Ammoniak mit der Thonerde gefällt worden ist, löst man in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (S. 58).

Da es schwierig ist, die Menge des schwefelsauren feuerbeständigen Alkali's richtig zu bestimmen, wenn schwefelsaures Ammoniak vorhanden ist, so wählt man bei diesen Analysen zuweilen einen anderen Gang. Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit, die von der Kieselsäure abfiltrirt worden ist, wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; hierdurch werden kohlensaure Baryterde, so wie Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. gefällt. Man erhält dadurch, nach dem Abdampfen der abfiltrirten Auflösung, und nach dem Glühen der trockenen Masse, das Alkali als Chlormetall. Diese Methode giebt indessen kein genaues Resultat. Da nämlich die kohlensaure Baryterde nicht ganz unauflöslich in Wasser, und die Menge derselben ziemlich grofs ist, so wird beim Auswaschen etwas davon aufgelöst, besonders zuletzt, wenn sie fast ausgesüfst ist (S. 20). Dann wird die aufgelöste kohlensaure Baryterde durch die Gegenwart des Chlorammoniums in der Flüssigkeit in Chlorbaryum verwandelt, so dass zuletzt das alkalische Chlormetall Chlorbaryum enthält.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Flufsspath. — Die Methode, die feuerbeständigen Alkalien in den Silicaten, die sich durch Säuren nicht zersetzen lassen, durch Flufsspath quantitativ zu bestimmen, ist von Berzelius zuerst vorgeschlagen worden, der sie aber nur dann anzuwenden rieth, wenn man nicht im Stande wäre, sich eine reine Fluorwasserstoffsäure zu bereiten. Man verfährt dabei auf folgende Weise: Man mengt die fein geschlämmte kieselsäurehaltige Substanz in einer Platinschale oder in einem geräumigen Platintiegel sehr innig mit ungefähr fünf Theilen Flufsspath, der frei von metallischen Einmengungen sein muss. Es ist nicht nöthig, den Flufsspath zu schlämmen; er

braucht nur fein gepulvert zu sein. Hierauf mengt man, vermittelst eines Platinspatens, so viel reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, dass die Masse zu einem Brei wird. Die Platinschale wird alsdann nach und nach erwärmt, es entwickelt sich Fluorkieselgas und durch das Uebermaafs des Flufsspaths auch Fluorwasserstoffgas. Das Erwärmen kann durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge bewirkt werden. Um alle freie Schwefelsäure zu verjagen, erhöht man die Hitze, bis dass der Boden des Platingefäfses bis zum schwachen Glühen gekommen ist. Die Kieselsäure der zu untersuchenden Substanz wird dabei als Fluorkieselgas verflüchtigt. Wenn Thonerde zugegen ist, so hat sie sich zwar mit der Schwefelsäure verbunden, doch ist durch das schwache Glühen ein Theil der Schwefelsäure verjagt worden, weshalb die Thonerde, bei Behandlung mit Wasser, gröfstentheils ungelöst zurückbleibt.

Da es indessen oft wichtig ist, die Menge derselben zu bestimmen, so befeuchtet man, nach Verjagung der freien Schwefelsäure, die schwach geglühte Masse gleichmäfsig mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und lässt diese eine Stunde hindurch, oder länger, kalt darauf einwirken. Dann spült man das Ganze mit Wasser in ein Becherglas, giefst mehr Wasser hinzu, und lässt es längere Zeit damit warm digeriren. Was ungelöst zurückbleibt, besteht vorzüglich aus schwefelsaurer Kalkerde; sie wird abfiltrirt und ausgesüfst.

Um zu sehen, ob der Rückstand hinlänglich ausgesüfst ist, setzt man, wenn Thonerde in der zu untersuchenden Substanz enthalten war, zu einem Theile des zuletzt erhaltenen Aussüfsungswasser Ammoniak. Entsteht dadurch ein Niederschlag von Thonerde, so muss man mit dem Aussüfsen so lange fortfahren, bis in dem Aussüfsungswasser durch Ammoniak nicht mehr die Gegenwart von Thonerde zu entdecken ist. Die geprüften Aussüfsungswasser werden zu der filtrirten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit gesetzt.

Diese übersättigt man darauf mit Ammoniak, und filtrirt den entstandenen Niederschlag so schnell als möglich ab, damit er nicht durch kohlensaure Kalkerde verunreinigt wird. Bei der grofsen Menge der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde ist es übrigens bei dem Ueberschusse von Ammoniak in der Flüssigkeit schwer zu vermeiden, dass sich kohlensaure Kalkerde bilde, weshalb man den Niederschlag wiederum in Chlorwasserstoffsäure auflösen und noch einmal durch Ammoniak fällen kann.

Er enthält die ganze Menge der Thonerde und des Eisenoxyds. Man bestimmt die Mengen beider, um sie mit denen zu vergleichen, die man bei der anderen Analyse, wo man die Substanz mit kohlensaurem Alkali zersetzte, erhalten hat. Hierbei ist indessen zu berücksichtigen, dass der Flufsspath sehr häufig fein eingesprengten Schwefelkies und Kupferkies enthält, wodurch der Eisengehalt des Minerals scheinbar zu hoch ausfallen kann, wenn man ihn nicht noch durch eine andere Methode gefunden hätte.

Aus der von der Thonerde und dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird durch oxalsaures Ammoniak die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde gefällt. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Auflösung dampft man bis zur Trockniss ab, und glüht die trockene Masse; es bleibt das Alkali im sauren schwefelsauren Zustande zurück, und dies muss noch mit kohlensaurem Ammoniak behandelt werden. Das Glühen der trockenen Masse ist bei dieser Analyse mit weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Menge des schwefelsauren Ammoniaks hier gewöhnlich nicht so bedeutend ist, als wenn die kieselsäurehaltige Substanz durch kohlensaure oder salpetersaure Baryterde behandelt worden ist.

Die Methode, die kieselsäurehaltigen Substanzen durch Flufsspath aufzuschliefsen, ist anwendbarer, um das Alkali aus denselben darzustellen, als um die Quantität desselben zu bestimmen.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure. — Besitzt man eine Platinretorte, oder eine Bleiretorte mit einem Helme von Platin, so kann man die kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, um das Alkali in ihnen zu bestimmen, durch Fluorwasserstoffsäure zersetzen. Die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure hat sehr viel Vorzüge vor der des Flufsspaths und auch vor der Behandlung durch salpetetersaure oder kohlensaure Baryterde, da man dann, die Kieselsäure ausgenommen, auch alle Bestandtheile der Substanz, selbst die Kalkerde, bestimmen kann. Es giebt diese Methode, die auch zuerst Berzelius vorgeschlagen hat, das genaueste Resultat, und zwar in weit kürzerer Zeit, als wenn die Substanz durch kohlensaure Baryterde oder durch Flufsspath aufgeschlossen wird, da im letzteren Falle das Aussüfsen der grofsen Masse von schwefelsaurer Kalkerde sehr lange dauert. Man muss sich indessen zu jeder Analyse eine concentrirte Fluorwasserstoff-

säure frisch bereiten, weil diese Säure nur in der Platinvorlage aufbewahrt werden kann, in welcher sie erhalten worden, und welche mit einem Wachstropfen verschlossen wird.

Die Bereitung einer reinen Fluorwasserstoffsäure, wie man sie zur Zersetzung der Silicate nöthig hat, ist im ersten Theile dieses Werkes, S. 742, beschrieben worden; es ist hierbei zu bemerken, dass es bei der Untersuchung der Silicate nicht darauf ankommt, eine Fluorwasserstoffsäure anzuwenden, die vollständig frei von Kiesel ist. Deshalb ist es nicht nöthig, zur Bereitung den reinsten Flufsspath anzuwenden, und die Kieselsäure aus demselben auf die Weise als Fluorkieselgas zu entfernen, wie es im ersten Theile gezeigt worden ist.

Mit einer möglichst concentrirten, also etwas rauchenden Fluorwasserstoffsäure übergiefst man nach und nach das gewogene sehr feine Pulver der Substanz; am besten geschieht dies in einer geräumigen Platinschale, denn die Einwirkung ist bisweilen so heftig, dass die Säure ins Kochen kommt und ein Spritzen veranlasst, wodurch ein Verlust entstehen könnte, wenn die Zersetzung in einem sehr kleinen Platingefäfse bewirkt wird. Man rührt das Ganze mit einem Platinspaten oft um, und setzt nach und nach so viel Fluorwasserstoffsäure hinzu, dass dieselbe das Pulver bedeckt und einen sehr dünnen Brei mit demselben bildet. Dann lässt man das Ganze einige Zeit hindurch stehen, erwärmt es auch wohl sehr gelinde, entfernt aber dann in der Nähe alle Glasgefafse, damit diese nicht durch die Dämpfe der Säure leiden. Man setzt dann behutsam reine concentrirte Schwefelsäure hinzu, aber nur sehr allmälig, weil bei der sehr starken Einwirkung derselben durchs Spritzen etwas verloren gehen könnte; hierauf wird bei einer anfangs sehr geringen, aber nach und nach verstärkten Hitze Alles bis zur Trockniss abgedampft. Im Anfange verflüchtigt sich Kieselfluorgas und Fluorwasserstoffgas; die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure geht aber erst bei erhöhter Hitze fort, wobei die Platinschale auf dem Boden schwach glühen kann. Nach dem Erkalten wird die trockene Masse mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und wenn diese hinlängliche Zeit eingewirkt hat, setzt man Wasser hinzu, wodurch Alles aufgelöst wird, wenn die Zersetzung vollständig geschehen ist; ist dies nicht der Fall, so bleibt ein Rückstand. Diesen Rückstand darf man nicht für unzersetztes Mineralpulver halten, denn wenn die Silicate durch Säuren nicht vollständig

zersetzt werden, so ist zwar bisweilen der unzersetzte Theil eben so zusammengesetzt, wie das zum Versuch angewandte Mineral, oft aber ist dies auch nicht der Fall. Wenn also die Fluorwasserstoffsäure das Mineral nicht vollständig aufgeschlossen hat, und daher nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ein im Wasser unlöslicher Rückstand bleibt, so kann dieser zwar bisweilen oder zum Theil aus unzersetztem Mineralpulver bestehen, das, weil es minder fein gepulvert gewesen ist, der Zersetzung entging, oft kann es aber auch aus einem Silicate bestehen, dessen Bestandtheile in einem anderen Verhältnisse vereinigt sind, als in dem zur Untersuchung angewandten Minerale. Ungeübte müssen sich aber in diesem Falle nicht durch das Vorhandensein einer grofsen Menge von schwefelsaurer Kalkerde täuschen lassen, die durch die Zersetzung entsteht, wenn in der zur Untersuchung angewandten Substanz eine bedeutende Menge von Kalkerde enthalten war. Man muss deshalb einen in Wasser unlöslich scheinenden Rückstand zuerst mit vielem Wasser behandeln, ehe man ihn wirklich für unlöslich erklärt.

Am besten ist es, im Fall man einen unlöslichen Rückstand erhalten hat, denselben in der Platinschale, in welcher er mit vielem Wasser gekocht worden war, sich gut absetzen zu lassen, dann die gänzlich geklärte Flüssigkeit abzugiefsen, den feuchten Rückstand bei gelinder Wärme zu trocknen, und ihn dann noch einmal mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure und darauf mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wie zuvor zu behandeln. Gewöhnlich wird nun Alles aufgelöst, oder es bleibt abermals ein sehr geringer Rückstand. Versucht man das Unlösliche zu filtriren, so geht es mit der Flüssigkeit durchs Filtrum, wenn man aber das Ganze erwärmt, so lässt es sich besser filtriren. Man trocknet es und bestimmt nach dem Glühen sein Gewicht, und da man es wohl für nicht zersetzbares Steinpulver halten kann, so zieht man es von der Menge des zur Untersuchung angewandten Minerals ab, wodurch man, wie schon oben bemerkt wurde, einen Fehler begehen kann, der freilich um so kleiner wird, je geringer die Menge des Rückstandes war.

Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes, S. 603 bemerkt worden, dass die verschiedenen Silicate sich verschieden gegen Fluorwasserstoffsäure verhalten. Diejenigen, die sich nur schwer durch diese Säure zersetzen lassen, wie z. B. der Feldspath und die ihm ähnlichen Mineralien, müssen besonders sorgfältig fein geschlämmt worden sein, und zu ihrer Zersetzung muss die

Säure sehr concentrirt und stark rauchend angewandt werden. Von den Silicaten, welche der Zersetzung durch kohlensaures Alkali mehr widerstehen, hat man übrigens Ursache, zu vermuthen, dass sie auch durch Fluorwasserstoff schwer zersetzt werden.

Die filtrirte schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Auflösung enthält nun alle Bestandtheile der zu untersuchenden Substanz, die Kieselsäure ausgenommen. Die Analyse derselben geschieht so, wie es im Vorhergehenden aus einander gesetzt worden ist. Man muss zuerst durch Schwefelwasserstoffwasser die etwa vorhandenen kleinen Mengen von aufgelösten Metalloxyden als Schwefelmetalle fällen, und durch Chlorwasser das etwa vorhanden gewesene Eisenoxyd, das zu Oxydul reducirt worden ist, wieder in Oxyd verwandeln. Wenn Kalkerde sich in der Substanz befindet, so kann auch diese vollständig bestimmt werden. — Die Menge des Alkali's kann nach dieser Methode sehr gut und sehr genau gefunden werden, da in allen Fällen die Menge des schwefelsauren Ammoniaks, die vom schwefelsauren feuerbeständigen Alkali abgetrieben werden muss, nur sehr gering sein kann.

Laurent hat die Methode, die kieselsäurehaltigen Substanzen vermittelst Fluorwasserstoffsäure zu zerlegen, auf die Weise verändert, dass er das Mineralpulver mit Wasser anrührt, und in dieses die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure leitet. Diese Veränderung scheint indessen in den meisten Fällen keine Verbesserung der älteren Methode zu sein, da sich leicht etwas von dem unzersetzten Pulver des Minerals innerhalb des Retortenhalses ansetzen könnte.

Im Allgemeinen ist die Anwendung der Fluorwasserstoffsäure zur Zerlegung der Silicate sehr zu empfehlen. Die Resultate, die man erhält, sind sehr genau, besonders bei den kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich leicht zersetzen, und nicht leicht einen unlöslichen Rückstand hinterlassen.

Da nun die Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Fluorwasserstoffsäure so viele Vorzüge vor anderen Methoden hat, so ist es in vielen Fällen rathsam, wenn man sehr genaue Resultate erhalten will, auch Silicate, welche keine feuerbeständige Alkalien als Bestandtheile enthalten, und welche der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure widerstehen, auf die beschriebene Weise durch Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen, wenn man im Besitz einer Retorte ist, um Fluorwasserstoffsäure darzustellen. Es ist aber dann wohl gut, eine neue

Menge der kieselsäurehaltigen Verbindung vermittelst kohlensauren Alkali's zu zerlegen, um unmittelbar, und nicht durch den Verlust, die Menge der Kieselsäure zu erhalten.

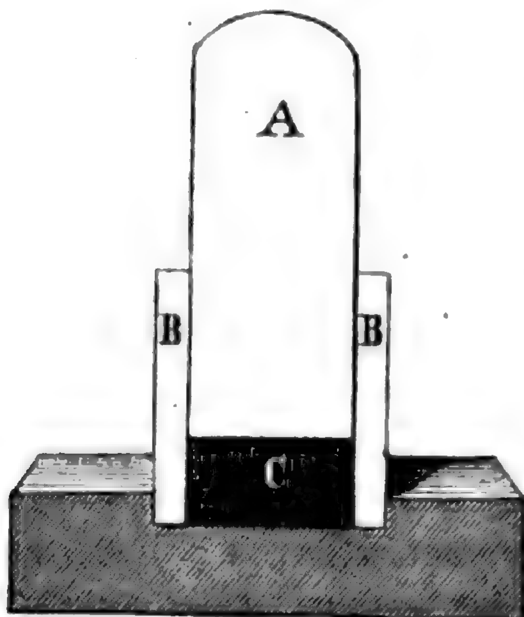
Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst Kali- oder Natronhydrats, oder durch kohlensaure Baryterde bei Weifsglühhitze. Es muss nun noch von der Analyse der kieselsäurehaltigen Substanzen geredet werden, die der Einwirkung des kohlensauren Alkali's widerstehen. Von den Verbindungen, die in der Natur vorkommen, gehören nur wenige hierher. Es zeichnen sich diese Substanzen meist durch eine sehr grofse Härte aus, obgleich man nicht allgemein annehmen kann, dass die gröfsere oder geringere Härte eines Silicats mit der schwereren und leichteren Zersetzbarkeit desselben durch Säuren zusammenhängt. Wegen der grofsen Härte der erwähnten Silicate aber entstehen schon beim Reiben derselben in einem Achatmörser dadurch Schwierigkeiten, dass dabei viel von der Masse des Mörsers abgerieben wird, wovon die Menge schwer anzugeben ist. Da indessen fast alle diese Substanzen durch wässerige Fluorwasserstoffsäure gar nicht oder doch sehr schwer zersetzt zu werden scheinen, so kann man sich einer verdünnten, nicht rauchenden Fluorwasserstoffsäure bedienen, um die abgeriebene Achatmasse, die man für reine Kieselsäure annehmen kann, in derselben aufzulösen; es bleibt dann die zu untersuchende Substanz rein zurück. Man übergiefst das geriebene trockene Pulver in einer Platinschale mit der Säure, rührt es mit einem Platinspaten um, und giefst die Flüssigkeit, wenn sich das Pulver gesetzt hat, ab. Hierauf wäscht man es mit Wasser, und fährt damit so lange fort, bis es blaues Lackmuspapier nicht mehr verändert. Das ausgezogene Pulver wird dann getrocknet.

Man kann sich aber auch zum Zerkleinern dieser sehr harten Substanzen eines Stahlmörsers bedienen, welchen Abich (Poggendorff's Annalen, Bd. XXIII, S. 309) zuerst beschrieben hat. — Sämmtliche Theile dieses Mörsers sind aus dem feinsten englischen Stahl geschmiedet, auf das Feinste polirt und genau in einander gepasst.

In der beistehenden Figur, welche den Durchschnitt eines solchen Stahlmörsers zeigt, ist der Stempel *A* (s. f. S. Fig. 16) so in den Ring *B* gefügt, dass er sich leicht auf und nieder bewegen lässt. Die zu zerkleinernden Stücke werden an den Ort *C* gelegt, und der Stempel durch den leichten Schlag eines Ham-

mers heruntergetrieben. Man hebt ihn alsdann ein wenig, und wiederholt den Schlag. Durch Fortsetzung dieses Verfahrens, wobei es gut ist, bisweilen an die Seiten des Mörsers zu klopfen, erhält die zertrümmerte harte Substanz Gelegenheit sich über die ganze untere Fläche des Mörsers zu verbreiten, und während der Ring jedem Verlust vorbeugt, wird das Pulver allmälig zum höchsten Grade der Feinheit gebracht.

Fig. 16.




Reibt man dieses so erhaltene Pulver in einem Achatmörser feiner, so wird ebenfalls die Masse von demselben abgerieben und die Menge der Kieselsäure vermehrt. Aber man braucht es gar nicht mit dem Achatmörser in Berührung zu bringen, sondern kann es durch feinen Linon beuteln, wodurch man es auch vom Zustand der höchsten Feinheit erhalten kann.

Das so erhaltene Pulver wird nun zur Reinigung von dem während der Operation abgeriebenen Stahl, welcher jedoch im Durchschnitt niemals mehr als ein halbes bis ein Procent beträgt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, durch welche das Pulver nicht im Mindesten angegriffen wird. Es ist diese Vorsicht nicht zu unterlassen, weil sonst der Eisengehalt des Minerals bedeutend höher ausfallen könnte.

Zur Zersetzung dieser Substanzen bedient man gewöhnlich sich des Kalihydrats, dessen Anwendung indessen sehr viele Schwierigkeiten hat. Sonst, namentlich nach Klaproth's Vorschlag, wandte man nicht trockenes Kalihydrat an, sondern übergoss das fein geschlämmte Pulver in einem grofsen Silbertiegel mit einer concentrirten Auflösung von Kali, deren Gehalt an Kalihydrat man kannte, und dampfte, unter beständigem Umrühren mit einem Silberspaten, das Ganze bis zur Trockniss ab, worauf man die eingetrocknete Masse glühte. Dies kann nur in einem Silbertiegel geschehen, weil ein Platintiegel zu stark vom Kalihydrat angegriffen wird. Während des Glühens spritzt die Masse, weshalb im Anfange nur eine geringe Hitze, die nach und nach verstärkt wird, gegeben werden muss. Wenn das Kochen auf-

gehört hat, glüht man die Masse so stark, wie es der Silbertiegel nur ertragen kann. Es ist ferner sehr beschwerlich, nach dem Glühen die Masse aus dem Tiegel zu bringen; wendet man dabei gleich Chlorwasserstoffsäure an, so enthält nachher die ausgeschiedene Kieselsäure kleine Quantitäten von Chlorsilber, wie das schon oben bemerkt wurde.

Diese grofsen Nachtheile, die bei der Anwendung des Kalihydrats stattfinden, hat Berzelius (Poggendorff's Annalen, Bd. IV, S. 132) auf folgende Weise glücklich vermieden. Das geglühte und gewogene Pulver der zu untersuchenden Substanz wird mit der dreifachen Menge seines Gewichts an kohlensaurem Kali oder Natron in einem Platintiegel gemengt, und in der Mitte der gemengten Masse eine Vertiefung gemacht. Hierauf wird der Tiegel eine Viertelstunde lang gelinde geglüht, doch darf die Masse nicht zum Schmelzen kommen. Man lässt ihn dann erkalten, und legt in die Vertiefung etwas Kalihydrat oder Natronhydrat. Hierauf wird der Tiegel wiederum langsam erhitzt; es zieht sich dann das Alkalihydrat allmälig in die poröse Salzmasse ein, ohne dabei zu spritzen, was sonst geschieht, indem es sein Wasser verliert. Man verstärkt dann die Hitze so, dass der Tiegel weifs glüht. Der Platintiegel wird dadurch nicht angegriffen. Die geglühte Masse behandelt man nun so, als wenn sie mit kohlensaurem Kali zersetzt worden wäre.

Es ist nicht zu läugnen, dass durch die Hydrate der Alkalien die schwer zersetzbaren Silicate leichter zersetzt werden als bei Anwendung von kohlensauren Alkalien. Man hat sich indessen jetzt ziemlich allgemein überzeugt, dass fast alle Silicate, von denen man früher glaubte, dass sie der vollständigen Zersetzung vermittelst der kohlensauren Alkalien widerstehen, wie z. B. Zircon, Cyanit, Staurolith, Andalusit, Sillimanit u. s. w., doch durch dieselben zerlegt werden können, wenn sie äufserst fein geschlämmt angewandt werden und wenn die Zersetzung durch eine sehr bedeutende, etwas lange anhaltende Hitze, die allenfalls bis zur anfangenden Weifsgluth gesteigert werden kann, unterstützt wird. Aber bei Anwendung der kohlensauren Alkalien hat man den grofsen Vortheil, dass ein Platintiegel angewandt werden kann. Jeder, der die Unannehmlichkeiten kennt, welche die Anwendung des Silbertiegels mit sich bringt, wird gewiss daher immer den Gebrauch der kohlensau-

ren Alkalien vorziehen, und nur im äufsersten Nothfall zum Gebrauch des Silbertiegels schreiten.

Man ist indessen in Verlegenheit, wenn man in solchen Silicaten, welche sich schwer durchs Schmelzen vermittelst kohlensaurer Alkalien zersetzen lassen, die Gegenwart eines Alkali's finden will, da diese Silicate sich zugleich sehr schwer durch Fluorwasserstoffsäure zerlegen lassen. Kohlensaure Baryterde aber kann auch bei Anwendung von Weifsgluth in einem gewöhnlichen Windofen und bei möglichster Zertheilung nicht so kräftig einwirken, als kohlensaure Alkalien, da sie mit den Silicaten gewöhnlich nur zusammensintert, aber nicht mit ihnen zusammenschmilzt. Man hat vorgeschlagen, diese Silicate durch salpetersaure Baryterde im Silbertiegel zu zersetzen, besser aber wendet man nach Abich's Vorschlag (Pogg. Annal., Bd. 23, S. 310) hierzu kohlensaure Baryterde an, wenn man dieselbe, mit dem Steinpulver gemengt, einer so starken Hitze aussetzt, dass dieselbe zum Schmelzen gebracht wird. Das Steinpulver wird mit dem vierfachen Gewichte kohlensauren Baryts in einem Platintiegel von beinahe zwei Zoll Höhe wohl unter einander gemengt, und erst so lange über einer Weingeistlampe geglüht, bis die schwach zusammengesinterte Masse anfängt Spalten zu zeigen. Alsdann wird der Tiegel, fest verschlossen und mit Platindraht umwickelt, in einen starken hessischen Tiegel von etwa 4 Zoll Höhe gestellt, und dieser, mit einem genau schliefsenden Deckel versehen, in einen Schmelzofen gebracht, wie ihn Sefström zuerst construirt hat (Poggendorff's Annalen, Bd. XV., S. 612). Man stellt ihn erst auf eine passende Unterlage in solcher Höhe, dass sein unterer Theil gerade in dem Brennpunkt des Ofens steht. Nachdem der Tiegel in dem schon vorher erhitzten Ofen zum mäfsigen Glühen gekommen ist, wird er bis zum Deckel mit Kohlen umgeben, und alsdann der Ofen bis zum Rande mit Coaks von passender Gröfse angefüllt. Von nun an wird vermittelst des Blasebälges ein starker Zug fortwährend unterhalten. Sobald nun die sich schnell verzehrenden Coaks bis zum Deckel des Tiegels herunter gebrannt sind, wird der Ofen von Neuem gefüllt. Die nöthige Vorsicht, den hessischen Tiegel in einer Eisenschmelzhitze vor dem Zerschmelzen, und den eingeschlossenen Platintiegel vor dem Verderben zu schützen, muss die Erfahrung kennen lehren. Der Zeitpunkt, wenn der hessische Tiegel weich zu werden anfängt, hängt natürlich von der Construction des Ofens, so wie von der

Beschaffenheit der Feuerung ab, und muss durch Beobachtung ausgemittelt werden.

Es sind besonders drei Punkte, deren Beobachtung einen günstigen Erfolg sichert. Erstens muss der hessische Tiegel mit dem Deckel genau an einander passen; zweitens muss man ein allzu starkes Blasen vermeiden, und drittens muss nicht länger als etwa eine Viertelstunde das Schmelzen unterhalten werden.

Noch ehe die letzten Kohlen vollständig niedergebrannt sind, muss, um das Anhängen der Schlacke und der Unterlage zu vermeiden, der Tiegel herausgenommen und zur allmäligen Erkaltung in Sand gestellt werden. — Deckel und Tiegel sind alsdann so fest an einander geschmolzen, dass sie ein vollkommen geschlossenes Gehäuse bilden, welches, zertrümmert, den Platintiegel ungestört und unversehrt enthält.

Ist der Process gut von Statten gegangen, so zeigt sich die Masse vollkommen geschmolzen und von krystallinischer, mit glänzenden Schüppchen bedeckter Oberfläche. Sie lässt sich leicht vom Tiegel losmachen. Man behandelt sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ganz auf die Weise, wie es schon S. 642 gezeigt worden ist. Die Auflösung in Säure erfolgt ganz ohne Gasentwickelung, weil die kohlensaure Baryterde durch die starke Hitze ihre Kohlensäure verloren hat.

Abich hat zuerst diese Methode nicht bei der Untersuchung von Silicaten, sondern vorzüglich bei den in der Natur vorkommenden Aluminaten angewandt, welche der Einwirkung selbst kräftiger Reagentien stark widerstehen. Aber zur Untersuchung dieser wendet man weit zwekmäſsiger jetzt das zweifach-schwefelsaure Kali an, wie dies schon oben S. 43 erörtert worden ist. — Man hat früher in diesen Aluminaten einen wiewohl geringen Gehalt von Kieselsäure angenommen. Aber dieser ist nur dadurch in dieselben gekommen, dass sie in einem Achat- oder Feuersteinmörser gerieben worden waren. Wenn das Pulver derselben auf die oben S. 652 erwähnte Weise durch feinen Linon gebeutelt worden, so hat man sich, namentlich durch Anwendung der Zerlegung vermittelst des zweifach-schwefelsauren Kali's überzeugt, dass sie sämmtlich auch keine Spur von Kieselsäure enthalten.

Abich hat später vorgeschlagen, zur Zerlegung sämmtlicher Silicate, welche nicht durch Säuren leicht zersetzbar sind,

sich der kohlensauren Baryterde und eines Sefström'schen Ofens zu bedienen. Gewiss aber wird jeder Chemiker namentlich den Gebrauch der Fluorwasserstoffsäure dem jener Methode vorziehen, da, wenn man mit den Geräthschaften zur Destillation der Fluorwasserstoffsäure versehen ist, die Anwendung derselben keine aufsergewöhnliche Apparaten und Localitäten erfordert. Und wenn bei der Analyse vermittelst der Fluorwasserstoffsäure die Kieselsäure des Minerals durch eine besondere Untersuchung bestimmt werden muss, so geschieht diese durch die Anwendung des kohlensauren Alkali's so leicht, dass beide Analysen, die vermittelst der Fluorwasserstoffsäure und die vermittelst des kohlensauren Alkali's weniger Zeit und Umstände erfordern, und unter gleichen Bedingungen wohl genauere Resultate geben, als die vermittelst der kohlensauren Baryterde. Besonders aber ist dies der Fall, wenn die zu untersuchende Verbindung viel Kalkerde enthält, die schwer von der Baryterde zu trennen ist. Es ist hierbei auch noch zu berücksichtigen, dass durch die starke Weifsglühhitze, die der Sefström-sche Ofen hervorbringt, in der That Kali aus seinen Verbindungen verflüchtigt werden kann.

Zersetzung der kieselsäurehaltigen Verbindungen vermittelst des zweifach-schwefelsauren Kali's. Durch das Schmelzen der Silicate mit zweifach-schwefelsaurem Kali auf die S. 48 angegebene Weise können allerdings sehr viele Silicate unter Ausscheidung von Kieselsäure zerlegt werden, aber doch vorzüglich nur die, welche auch durch Säuren aufgeschlossen werden können. Solche Mineralien, welche der Einwirkung derselben widerstehen, lassen sich zwar bisweilen durch das zweifach-schwefelsaure Kali zerlegen, gewöhnlich aber nicht vollständig. So z. B. werden der Feldspath und die ihm ähnlichen Mineralien nur zu einem sehr geringen Theil zersetzt. So vortheilhaft daher das erwähnte Salz zur Untersuchung der auf andere Weise so schwer zu zersetzenden Aluminate angewandt werden kann, so wenig kann es zur Analyse der Silicate benutzt werden, die der Einwirkung der Säuren widerstehen. In jedem Fall muss diese Methode der Zersetzung durch kohlensaure Alkalien nachstehen. Es tritt nun noch der Umstand hinzu, dass wenn man nach Behandlung des mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzenen Silicats mit Wasser, die ungelöste Kieselsäure abscheidet, dieselbe nicht gut rein erhalten werden kann. Sie beträgt nach dem Auswaschen, dem Gewichte

nach oft bedeutend mehr, als sie betragen sollte, und giebt vor dem Löthrohr auf Kohle mit Soda in der inneren Flamme behandelt, gewöhnlich eine rothe Perle (Seite 487). Man kann oft eine solche Kieselsäure vierzehn Tage hindurch mit heifsem Wasser auswaschen, ehe das Waschwasser keine Trübung mehr mit der Auflösung eines Baryterdesalzes giebt. Aber auch nach einem so langen Auswaschen kann man in der erhaltenen Kieselsäure durch Hülfe des Löthrohrs Schwefelsäure finden.

Untersuchung der bei Analysen kieselsäurehaltiger Verbindungen erhaltenen Kieselsäure. — Wenn man nach einer der oben erwähnten Methoden die Kieselsäure gewonnen hat, so muss man nicht versäumen, zu prüfen, ob sie auch wirklich rein sei. Dies muss besonders nicht vernachlässigt werden bei den Analysen der Silicate, welche man durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt hat, und bei welchen die Kieselsäure sich als Pulver, und nicht im gelatinösen Zustande abscheidet. Auch bei den kieselsäurehaltigen Verbindungen, welche sich etwas schwer durch Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzen lassen, muss besonders die fernere Prüfung der Kieselsäure nicht unterlassen werden.

Die Probe nun, die man zu diesem Endzwecke anzuwenden pflegt, besteht darin, dass man eine kleine Menge der Kieselsäure mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle schmelzt. Erhält man ein klares farbloses Glas, so ist die erhaltene Kieselsäure entweder ganz rein, oder enthält wenigstens eine nicht sehr grofse Menge von anderen Stoffen (Thl. I, S. 604).

Bei den Analysen solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, die sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen lassen, und bei denen die Kieselsäure sich gallertartig abscheidet, kann man sich in vielen Fällen mit dieser Probe begnügen, da die erhaltene Kieselsäure dann fast immer rein ist. Aber in den anderen oben angeführten Fällen muss die erhaltene Kieselsäure weit sorgfältiger geprüft werden. Es kann nämlich dann noch eine bedeutende Menge von Thonerde in der Kieselsäure enthalten sein. Der Gehalt der Thonerde in der Kieselsäure kann oft 12 bis 15 Procent betragen, und dennoch kann eine so unreine Kieselsäure, mit Soda zusammengeschmolzen, ein klares Glas geben.

Gewisse kieselsäurehaltige Verbindungen, die sehr viel Thon-

erde und nur wenig Kieselsäure enthalten, so dass der Sauerstoffgehalt der ersteren mehr beträgt als der der letzteren, lassen sich zwar durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegen, aber scheidet man die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise ab, so enthält sie oft noch ziemlich bedeutende Mengen von Thonerde und von Eisenoxyd. Dies ist namentlich der Fall bei der Kieselsäure, die aus dem Cyanit, Staurolith und Andalusit abgeschieden worden ist, wo der Thonerdegehalt oft bedeutend mehr als ein Procent von dem der Kieselsäure beträgt. Bei der Untersuchung dieser viel Thonerde enthaltenden Mineralien muss man nie unterlassen, die erhaltene Kieselsäure ebenfalls noch mit einer bedeutenden Menge kohlensauren Alkali's zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse mit Chlorwasserstoffsäure so zu behandeln, wie man dies bei der Analyse der Silicate thut; man muss nämlich die saure Flüssigkeit bis zur Trockniss abdampfen, die trockene Masse dann mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten und hierauf mit Wasser behandeln. Die von der ungelösten Kieselsäure abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit übersättigt man nun mit kohlensaurem Ammoniak. Hierdurch wird Thonerde, die häufig noch Eisenoxyd enthält, gefällt. Bleibt die Flüssigkeit aber vollkommen klar, so kann man die Kieselsäure für rein annehmen.

Die Prüfung der Kieselsäure, welche bei den Untersuchungen der anderen Silicate erhalten worden ist, geschieht am zweckmäfsigsten auf folgende Weise: Man übergiefst die Kieselsäure, nachdem man sie ihrem Gewichte nach bestimmt hat, mit einer etwas, aber nicht zu stark concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron, und kocht sie damit. Ist sie vollkommen rein, so löst sie sich vollständig auf; enthält sie aber auch nur geringe Mengen von fremden Substanzen, so bleibt ein Theil ungelöst. Dieser Theil muss dann ferner dem Gewichte nach bestimmt, und durchs Filtriren von der aufgelösten Kieselsäure getrennt werden. Da aber die in kohlensaurem Alkali aufgelöste Kieselsäure sich fast ganz vollständig beim Erkalten theils in Gestalt von Flocken, theils aber auch, wenn sie in gröfserer Menge aufgelöst worden ist, als Gallerte ausscheidet (Thl. I, S. 594), so muss das Filtriren kochend geschehen. Wenn die Menge der zu untersuchenden Kieselsäure nicht sehr beträchtlich ist, und weniger als ein Gramm z. B. beträgt, so kann man sie mit einem Male mit einer bedeutenden Menge von einer Auflösung von kohlensaurem Natron übergiefsen und damit kochen. Das Ko-

chen geschieht am besten in einer Platin- oder Silberschale. Wenn sich die Kieselsäure bis auf einen geringen Rückstand aufgelöst hat, so giefst man von der Auflösung so kochend wie möglich auf ein nicht zu grofses Filtrum von möglichst wenig dichtem Papier, das vorher wie immer befeuchtet, und dann etwas erwärmt worden ist. Man lässt dann Alles vom Filtrum ablaufen, und giefst erst dann von Neuem auf dasselbe, wenn es ganz leer ist; die darauf gegossene Flüssigkeit muss aber immer kochend sein. Die ungelösten Flocken kocht man dann von Neuem mit einer geringeren Menge einer Auflösung von kohlensaurem Natron, endlich mit Wasser und wäscht sie dann auf dem Filtrum mit kochendem Wasser aus.

War die Menge der Kieselsäure bedeutender, beträgt sie mehr als ein oder einige Gramme, so ist es besser, erst einen Theil der Kieselsäure auf die beschriebene Weise mit kohlensaurer Natronlösung zu kochen, und das Aufgelöste zu filtriren, ehe man eine neue Menge mit dem Alkali behandelt. Man muss es nämlich verhindern, dass ein Theil der Kieselsäure sich schon auf dem Filtrum ausscheidet, was leicht der Fall sein kann, wenn die Auflösung zu viel Kieselsäure gegen kohlensaures Natron enthält.

Man wählt zu dieser Operation immer eine Auflösung von kohlensaurem Natron, und wendet nicht kohlensaures Kali an weil ersteres gewöhnlich rein von Kieselsäure ist, letzteres aber häufig mit Spuren davon verunreinigt ist, die es durch Aufbewahren in einem Glase leichter daraus aufnimmt, als das kohlensaure Natron.

Nach dem Auswaschen und Trocknen glüht man den ungelösten Rückstand und bestimmt sein Gewicht.

Früher war man allgemein der Meinung, dass, wenn ein Silicat durch Chlorwasserstoffsäure, durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder durch Fluorwasserstoffsäure nicht ganz vollständig zersetzt worden ist, das, was unzersetzt bleibt, von der angewandten kieselsäurehaltigen Verbindung in der Zusammensetzung nicht verschieden sei. Die unvollständige Zersetzung hätte also entweder nur davon herrühren können, dass einige Theile der gepulverten Verbindung feiner, andere minder fein angewandt worden waren, oder auch davon, dass durch ein zu wenig anhaltendes Umrühren während der Zersetzung durch eine Säure die ausgeschiedene Kieselsäure einige Theile des

unzersetzten Silicats umhüllt, und dadurch gegen die Einwirkung der Säure geschützt hat. Man glaubte also nicht, dass durch Reagentien einige Bestandtheile des Silicats vorzugsweise aufgelöst werden, und andere mehr ungelöst zurückbleiben können.

Spätere Untersuchungen aber haben gezeigt, dass dies häufig der Fall ist. Allerdings können die Rückstände, welche bei der Behandlung der Kieselsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron ungelöst zurückbleiben, oft aus unzersetztem Mineralpulver bestehen, häufiger aber bestehen sie fast nur aus Kieselsäure, verbunden mit einer sehr geringen Menge von Basen, und mit diesen eine sehr saure Verbindung bildend.

Von dieser Art sind namentlich die Rückstände von der Kieselsäure nach der Behandlung mit kohlensaurem Natron, welche sich bei der Zersetzung der Silicate gallertartig abgeschieden hat, sowohl wenn das Silicat unmittelbar durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden war, als auch wenn dasselbe mit kohlensaurem Alkali behandelt und die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt wurde. In letzterem Falle ist die Menge des unlöslichen Rückstandes sehr unbedeutend, und nur dann bedeutender, und vielleicht auch von anderer Zusammensetzung, wenn das Abdampfen der kieselsäurehaltigen Flüssigkeit zuletzt nicht im Wasserbade, sondern über freiem Feuer geschah. Je stärker hierbei zuletzt die Hitze war, desto mehr hat sich die Kieselsäure wieder von Neuem mit Basen verbunden, und desto bedeutender ist dann der in kohlensaurem Natron unlösliche Rückstand. Daher ist auch das Abdampfen im Wasserbade durchaus nothwendig.

Da der unlösliche Rückstand, wenn man unbedeutende Mengen erhalten hat, im Durchschnitt mehr als 90, oft 96 bis 97 Procent Kieselsäure enthält (das Uebrige besteht gewöhnlich aus Thonerde und Kalkerde), so begeht man keinen bedeutenden Fehler, wenn man das Ganze als Kieselsäure betrachtet. Man begeht wenigstens durch diese Betrachtungsweise einen ungleich minder bedeutenden Fehler, als wenn man, wie dies bis jetzt gewöhnlich geschieht, den Rückstand für unzersetztes Mineralpulver hält.

Anders verhält es sich mit den in kohlensaurem Natron unlöslichen Rückständen, wenn die Kieselsäure aus Silicaten nicht in gallertartigem, sondern in pulverförmigem Zustand abge-

schieden worden ist. Die Menge derselben kann oft bedeutend sein. Auch sie können zwar bisweilen aus unzersetztem Steinpulver bestehen, öfters indessen ist dies nicht der Fall; sie enthalten dann zwar die Bestandtheile des zur Analyse angewandten Silicats aber in einem ganz anderen Verhältnisse. Sind daher diese Rückstände dem Gewichte nach einigermafsen bedeutend, betragen sie z. B. mehrere Centigramme oder gar Decigramme, wenn einige Gramme des Silicats zur Untersuchung angewandt worden waren, so müssen sie entweder einer neuen Untersuchung unterworfen, und wie ein durch Säuren nicht zu zersetzendes Silicat mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden, oder man schmelzt eine neue Menge des Silicats unmittelbar mit kohlensaurem Alkali, wodurch eine vollständige Zersetzung bewirkt wird. Oefters lässt sich auch das Silicat oder der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure vollständig zersetzen.

Wenige Silicate geben so bedeutende, in kohlensaurer Natronlösung unlösliche Rückstände, wie die Silicate, welche Titansäure enthalten. Es wird weiter unten bei der Trennung der Kieselsäure von der Titansäure von diesen die Rede sein.

Eine einfachere Methode, die Kieselsäure zu prüfen, ist die, sie durch Fluorwasserstoffsäure in Platingefäfsen aufzulösen, und die Auflösung abzudampfen. Die reine Kieselsäure verflüchtigt sich, ohne einen feuerbeständigen Rückstand zu hinterlassen (Thl. I, S. 582); auch die kleinsten Mengen von Basen bleiben als Fluormetalle zurück. Diese Methode ist aber nur dann leicht anwendbar, wenn man gerade einen Vorrath von Fluorwasserstoffsäure hat. Sie aber blofs zur Prüfung der Kieselsäure darzustellen, kostet mehr Zeit und Mühe als die Prüfung vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron.

Durch die Methoden, welche im Vorhergehenden angegeben sind, lässt sich die Trennung der Kieselsäure von den meisten Basen leicht bewerkstelligen. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes angeführt worden, dass in den meisten in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen die Kieselsäure fast immer mit denselben Basen verbunden ist. Diese Basen sind Thonerde, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul, gröfsere oder geringere Mengen von Manganoxydul und ein Alkali. Da diese sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich sind, so sind sie immer in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, die von der Kieselsäure abfiltrirt wird, enthalten. Löst sich die Base in

künstlich dargestellten kieselsauren Verbindungen in Chlorwasserstoffsäure nicht auf, wie Silberoxyd oder Bleioxyd, so bedient man sich, wie dies schon früher bemerkt worden ist, statt der Chlorwasserstoffsäure, der Salpetersäure. Nur bei der quantitativen Trennung der Kieselsäure von einigen Basen und Säuren, welche in einigen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen enthalten sind, müssen besondere Trennungen und Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden, von denen hier noch geredet werden soll.

Bestimmung des Wassers in kieselsauren Verbindungen. — Viele von den in der Natur vorkommenden kieselsauren Verbindungen enthalten Wasser. Die meisten dieser kieselsauren Verbindungen lassen sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen, und die Kieselsäure wird aus ihnen im gallertartigen Zustande ausgeschieden. Man bestimmt die Menge des Wassers in den meisten Fällen durch den Gewichtsverlust, den eine gewogene Menge der Verbindung beim Glühen in einem kleinen Platintiegel erleidet. Durch das Glühen verliert indessen die kieselsäurehaltige Verbindung in vielen Fällen die Eigenschaft, durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt zu werden; in anderen Fällen wird sie zwar auch durch Chlorwasserstoffsäure, aber schwierig zersetzt, die Kieselsäure wird aber dann nicht in gallertartigem, sondern in pulverförmigem Zustande abgeschieden. Es ist in solchem Falle am besten, die weitere Analyse mit einer anderen Menge der Substanz anzustellen. Besitzt man jedoch eine so geringe Menge der Substanz (etwa ein bis zwei Gramme), dass damit nur eine einzige Untersuchung zur Bestimmung aller Bestandtheile angestellt werden kann, so muss die Verbindung nach der Bestimmung des Wassers, mit kohlensaurem Alkali oder durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen werden. Es ist übrigens schon oben, S. 619, angeführt worden, welche Vorsichtsmafsregeln bei der Bestimmung des Wassergehaltes angewandt werden müssen.

Einige Silicate, die sich schwer oder gar nicht durch Säuren zersetzen lassen, enthalten Wasser, das oft bei einer höheren Temperatur entweicht, als das Wasser in den durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbaren kieselsäurehaltigen Substanzen. Es ist dies z. B. bei dem Chlorit und den meisten Glimmerarten der Fall. Letztere enthalten nur höchst geringe Mengen von Wasser, aber zugleich meistentheils noch gröfsere oder geringere Mengen von Fluor, das beim Glühen als Fluor-

kiesel entweicht, und mit dem Wasser Kieselfluorwasserstoffsäure bildet. Von der Bestimmung des Wassergehaltes in den Glimmerarten wird weiter unten bei der Trennung der Kieselsäure vom Fluor die Rede sein.

Trennung des Chlors in kieselsauren Verbindungen. — Mehrere Silicate enthalten Chlor. Die meisten, in denen man bis jetzt Chlor gefunden hat, lassen sich durch Säuren leicht zersetzen, ja einige von ihnen lösen sich sogar gänzlich in der Kälte in der zur Zersetzung angewandten Säure auf, und diese Auflösung lässt sich sogleich leicht filtriren.

Um den Chlorgehalt in diesen Mineralien zu bestimmen, löst man die, welche in Säuren sich gänzlich auflösen lassen (Thl. I, S. 599), in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 in der Kälte auf. Würde man dazu eine concentrirtere Säure anwenden, so würde sich vielleicht die Kieselsäure gallertartig ausscheiden. Man kann dann zu der mit Wasser verdünnten Auflösung sogleich eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügen, wodurch alles Chlor als Chlorsilber gefällt wird. Man lässt dasselbe in der Kälte sich absetzen, was bei dem Ueberschusse der Silberoxydauflösung sehr gut angeht, befördert aber das Absetzen dadurch, dass man gut umrührt. Das Chlorsilber wird filtrirt, und auf gewöhnliche Weise bestimmt. Man muss nun unmittelbar aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Silberoxyd durch verdünnte, nicht concentrirte Chlorwasserstoffsäure entfernen. Da man das Absetzen dieses Chlorsilbers nicht durch Erhitzen befördern darf, und das Filtriren nach nicht zu langer Zeit vor sich gehen muss, so geht es oft etwas milchicht durchs Filtrum, aber durch wiederholtes Aufgiefsen gelingt es doch, die Flüssigkeit zu klären, die darauf abgedampft werden muss, und zwar zuletzt im Wasserbade, wodurch die Kieselsäure sich ausscheidet, die nach Befeuchtung der trockenen Masse mit Chlorwasserstoffsäure auf die oben beschriebene Weise erhalten werden kann. Der Gang der übrigen Untersuchung ist der gewöhnliche, oben beschriebene.

Andere Silicate, welche Chlor enthalten, bilden bei der Zersetzung durch eine Säure eine Gallerte, und auch die, welche sich in verdünnten Säuren gänzlich auflösen lassen, gelatiniren oft, wenn man zur Zersetzung eine concentrirte Säure anwendet, oder wenn man die Auflösung etwas erhitzt, oder lange stehen lässt.

Hat sich also durch Zersetzung vermittelst Salpetersäure

eine Gelatine gebildet, so darf diese auch nicht einmal im Wasserbade abgedampft werden, sondern man verdünnt das Ganze mit nicht zu wenigem Wasser, rührt gut um, und lässt die ausgeschiedene Kieselsäure sich vollständig absetzen. Würde dies nicht geschehen, so wird das Filtriren sehr erschwert. Nach dem Filtriren der abgeschiedenen Kieselsäure wird in der abfiltrirten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber abgeschieden, worauf man dann das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure entfernt. Sodann wird die Untersuchung auf die gewöhnliche Weise fortgesetzt.

Es ist hierbei zu bemerken, dass nicht ganz unbedeutende Mengen von Kieselsäure aufgelöst bleiben, die oft einige Procent von der ganzen Menge der Kieselsäure ausmachen können. Sie sind besonders enthalten in dem durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage, oder auch in den Alkalien, wenn diese als Chlormetalle oder als schwefelsaure Salze erhalten werden; sie bleiben bei der Auflösung derselben zurück. Das Chlorsilber, so wie auch die abgeschiedene Kalkerde, enthalten keine Kieselsäure.

Die in der Natur vorkommenden chlorhaltigen Silicate, welche sich durch Säuren leicht zersetzen lassen, sind aber Sodalit und Ittnerit. Ersterer löst sich ganz vollständig in Säuren zu einer klaren Flüssigkeit auf, letzterer gelatinirt durch starke Säuren. Spuren von Chlor sind noch im Cancrinit, Haüyn, Nosean und Lasurstein enthalten.

Es giebt ein in der Natur vorkommendes chlorhaltiges Silicat, welches sich etwas schwer durch Säuren zersetzen lässt, und die Kieselsäure als Pulver abscheidet. Es ist dies der Pyrosmalith. Man hat ihn im geschlämmten Zustande mit etwas verdünnter Salptersäure in einem verschlossenen Gefäfse warm digerirt, wodurch er sich langsam und erst nach mehrtägiger Digestion vollständig zersetzte. Die Kieselsäure wurde dann abfiltrirt und ausgewaschen, worauf in der filtrirten Flüssigkeit das Chlor auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt wurde. Bei der Digestion aber entwickelte sich Stickstoffoxydgas, so dass der angegebene Chlorgehalt des Minerals vielleicht nicht ganz richtig sein könnte. Bei einer neuen Untersuchung ist es gewiss besser, das gepulverte Mineral mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron vorsichtig zur Trockniss abzudampfen, und den trockenen Rückstand

in einem Platintiegel zu schmelzen; die geschmolzene Masse, welche sehr viel mangansaures Natron enthält, da der Mangangehalt im Mineral sehr bedeutend ist, wird so lange mit Wasser warm digerirt, bis das aufgelöste mangansaure Natron sich völlig zersetzt hat, worauf man auf einem möglichst kleinen Flitrum filtrirt. Wenn die filtrirte Lösung ganz farblos ist, so wird sie vorsichtig durch verdünnte Salpetersäure übersättigt, und dann der Chlorgehalt wie gewöhnlich durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber gefällt. Sollten im Wasser Spuren von Kieselsäure aufgelöst sein, so könnten diese durch kohlensaures Ammoniak vorher, ehe man die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigte, gefällt werden. — Das im Wasser Ungelöste wird mit dem Filtrum in einem Becherglase oder in einer Porcellanschale (nicht Platinschale) mit Chlorwasserstoffsäure, wie ein durch Säuren leicht zersetzbares Silicat behandelt. Das kleine Filtrum, durch welches früher filtrirt worden ist bleibt bei der Kieselsäure, und wird mit dieser geglüht. Es wird dadurch etwas schwer, die Kieselsäure beim Glühen vollkommen weifs zu erhalten; es gelingt aber vollkommen, wenn man beim Glühen derselben den Zutritt der Luft befördert. — Vielleicht ist es nicht rathsam, das gepulverte Mineral unmittelbar mit trockenem kohlensauren Natron zu mengen, und alsdann das Gemenge zu schmelzen; es könnte sich dadurch etwas Chlorwasserstoffsäure und auch wohl etwas Eisenchlorid verflüchtigen, ehe das kohlensaure Natron auf das Mineral wirkt. — Der Pyrosmalith enthält auch noch Wasser, dessen Menge etwas schwer zu bestimmen ist, am besten wohl durch Bleioxyd nach einer weiter unten zu beschreibenden Methode (siehe Wasserstoff und Wasser).

Trennung des Fluors vom Kiesel. — Der gasförmige Fluorkiesel scheidet bei der Berührung mit Wasser einen Theil des Kiesels als Kieselsäure ab, während das mit demselben verbunden gewesene Fluor mit Wasserstoff zu Fluorwasserstoff sich verbindet, das mit dem unzersetzten Fluorkiesel Kieselfluorwasserstoffsäure bildet. Die Analyse des Fluorkiesels wurde von Berzelius (Pogg. Ann., Bd. I., S. 173) auf folgende Weise bewerkstelligt: Das Gas wurde in destillirtes Wasser geleitet, so dass die Zuleitungsröhre das Wasser nicht berührte, das Wasser wurde beständig geschwenkt und so lange mit dem Zuleiten des Gases fortgefahren, bis der breiartige Zustand der Flüssigkeit dies verhinderte. Die Flüssigkeit wurde darauf filtrirt, und die Kieselsäure so lange ausgewaschen, bis das Abfiltrirte das Lackmus-

papier nicht mehr röthete. Die Kieselsäure wurde darauf getrocknet, geglüht und gewogen. Die getrocknete Säure enthielt nur Wasser und durchaus keine Fluorwasserstoffsäure mehr.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde dann so lange mit kohlensaurem Natron vermischt, als noch ein Aufbrausen entstand; dadurch wurde schwerlösliches Kieselfluornatrium gefällt, das auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und ausgewaschen wurde. Hierauf wurde das Kieselfluornatrium in einem gewogenen Platintiegel bei 100° C. so getrocknet, dass der Theil des aufgelösten Salzes, welcher das Papier des Filtrums durchdrungen hat, nicht verloren gehen konnte. Es wurde dann die Menge des Kieselfluornatriums bestimmt, und daraus die Menge des Kiesels und des Fluors berechnet. — Die mit Natron gesättigte Flüssigkeit wurde sodann durch kohlensaures Natron übersättigt, mit einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in reinem Ammoniak versetzt und darauf das Ganze bis zur Trockniss abgedampft. Das Zinkoxyd hatte sich mit der Kieselsäure zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, welche, wenn die abgedampfte Masse mit warmem Wasser behandelt wird, ungelöst zurückbleibt und ausgewaschen werden kann, ohne dass sich etwas davon auflöst. Nach dem Aussüfsen wurde das kieselsaure Zinkoxyd durch Salpetersäure zersetzt, und das Ganze bis zur Trockniss abgedampft, um die Kieselsäure ganz unlöslich zu machen. Die trockene Masse wurde darauf mit Salpetersäure befeuchtet, und dann mit Wasser behandelt, wodurch salpetersaures Zinkoxyd aufgelöst wurde, und die Kieselsäure ungelöst zurückblieb. Letztere wurde abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Aus der ganzen Menge der Kieselsäure berechnete man die des Kiesels. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit, welche noch Fluornatrium und kohlensaures Natron enthielt, wurde mit Essigsäure gesättigt, aber durch dieselbe nicht zur vollkommenen Neutralisation gebracht, um einen möglichen Verlust von Fluorwasserstoffsäure beim Abdampfen zu vermeiden. Nachdem man darauf die Flüssigkeit vorsichtig bis zur Trockniss abgedampft hatte, wurde der trockene Rückstand mit einer Mischung von Weingeist und Essigsäure übergossen. Hierdurch wurde die kleine Menge von kohlensaurem Natron, die, weil die alkalische Flüssigkeit nicht vollkommen gesättigt wurde, noch in der trockenen Masse enthalten war, in essigsaures Natron verwandelt. Die ganze Menge des essigsauren Natrons löste sich im Weingeist auf, während

das Fluornatrium ungelöst zurückblieb. Letzteres wurde mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichte des Fluornatriums berechnete man den Gehalt an Fluor. — Aus den gefundenen Resultaten liefsen sich nun die Bestandtheile des Fluorkiesels berechnen.

Man könnte indessen diese Untersuchung wesentlich vereinfachen. Die im Wasser aufgelöste Kieselfluorwasserstoffsäure wird durch Hinzufügung eines leicht in Wasser und in Weingeist auflöslichen Kali- oder Natronsalzes, wie z. B. durch Chlorkalium oder Chlornatrium beim Zusatz von Weingeist, gänzlich gefällt (siehe unter den Zusätzen dieses Theils) und in ein alkalisches Kieselfluormetall verwandelt, welches mit Weingeist (aus gleichen Volumen von starkem Alkohol und von Wasser bestehend) ausgewaschen wird. Man filtrirt das gefällte Kieselfluorkalium auf einem gewogenen Filtrum, trocknet es bei 100° C. und berechnet daraus die Kieselfluorwasserstoffsäure. — Es scheint indessen, als wenn Kieselfluorwasserstoffsäure im verdünnten Zustande Kieselsäure aufgelöst enthalten kann. Wenn man daher die Säure durch ein Kali- oder Natronsalz fällt, so schlägt sich das Kieselfluormetall nieder, die Kieselsäure kann aber noch lange in der mit dem Alkali verbunden gewesenen Säure gleichsam aufgelöst bleiben, und zwar um so länger, je verdünnter die Flüssigkeit ist; sie scheidet sich erst spät beim Abdampfen als Gallerte aus.

Trennung der Fluormetalle vom Fluorkiesel. Untersuchung der Kieselfluormetalle. — Diese Verbindungen können im trockenen Zustande auf verschiedene Weise untersucht werden. Wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, so wird alles Fluor und aller Kiesel als Fluorkiesel und Fluorwasserstoff verjagt, während das Metall des Fluormetalls als schwefelsaures Oxyd zurückbleibt, dessen Menge dem Gewichte nach bestimmt werden kann, nachdem vorher die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig durchs Erhitzen abgedampft worden ist. Man kann aus dem schwefelsauren Salze die ganze Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn diese nicht zugleich Krystallwasser enthält.

Aus den Verbindungen des Fluorkiesels mit Fluormetallen wird durch Glühen der Fluorkiesel verjagt, während das Fluormetall zurückbleibt. Aus der Menge des letzteren kann man dann die Zusammensetzung des Salzes berechnen, wenn kein

Krystallwasser vorhanden ist. Diese Methode der Bestimmung dieser Verbindungen darf aber nur mit vieler Vorsicht angewandt werden. Denn es wird eine lange anhaltende Hitze erfordert, um die ganze Menge des Fluorkiesels zu verjagen. Glüht man ferner die Verbindungen beim Zutritt der Luft, so enthält das rückständige Fluormetall freie Kieselsäure, weil die geringste Spur von Feuchtigkeit in der Luft Kieselsäure aus dem Fluorkiesel ausscheidet; diese Kieselsäure wird dann vom schmelzenden Fluormetall aufgelöst. Es findet dies in einem bedeutenden Grade statt, wenn man den Versuch in einem offenen Platintiegel anstellt und sich zur Erhitzung einer Spirituslampe bedient, weil hierbei durch die Verbrennung des Spiritus Wasser erzeugt wird. Berzelius setzte deshalb bei seinen Untersuchungen, wenn das rückständige Fluormetall gewogen werden sollte, um aus der Menge desselben die Zusammensetzung der Verbindung zu berechnen, drei bedeckte Platintiegel in einander, und stellte sie zwischen Kohlen, so dass das zu untersuchende Kieselfluormetall in dem innersten Tiegel lag. Es hatte sich dann die innere Seite des äufsersten Tiegels dick mit Kieselsäure überzogen.

Es ist nöthig, sich nach dem Glühen und nach dem Wägen des rückständigen Fluormetalls davon zu überzeugen, ob dasselbe frei von Kieselsäure sei. Dasselbe ist, wenigstens nach dem Erkalten, nicht chemisch mit dem Fluormetall verbunden. Ist dasselbe in Wasser auflöslich, so bleibt die Kieselsäure deshalb bei der Auflösung ungelöst zurück, und kann nach dem Auswaschen ihrer Menge nach bestimmt werden. Wenn man ganz genaue Resultate erhalten will, so muss man die Auflösung des Fluormetalls in einer Platinschale abdampfen, und das abgedampfte Salz noch einmal in einem bedeckten Platintiegel schmelzen; beim Auflösen in Wasser bleibt wiederum eine geringe Menge von Kieselsäure zurück. Man zieht das Gewicht der erhaltenen Mengen der Kieselsäure von dem des Fluormetalls ab, und erhält so erst die richtige Menge desselben. Ist das Fluormetall im Wasser unlöslich, so muss man es in Säuren aufzulösen suchen, bei welcher Behandlung die eingemengte Kieselsäure ebenfalls ungelöst zurückbleiben wird.

Die Trennung des Fluorkiesels von den Fluormetallen durchs Glühen gelingt nicht besser, wenn man die Verbindung in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak glüht. Der Deckel des Platintiegels belegt sich dabei ebenfalls mit Kieselsäure und das geschmolzene Fluormetall enthält viel Kiesel-

säure, die bei der Auflösung desselben in Wasser ungelöst zurückbleibt.

Im Allgemeinen kann man annehmen, dass man die Menge des in der Kieselfluorverbindung enthaltenen Fluormetalls genauer bestimmt, wenn man jene durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, und letzteres aus dem erhaltenen schwefelsauren Salze berechnet, als wenn man das Kieselfluormetall durch Glühen zerlegt.

Enthalten die Kieselfluormetalle Krystallwasser, so bestimmt man die Menge desselben durch Bleioxyd. Man mengt eine gewogene Quantität der Verbindung mit der sechsfachen Menge an fein geriebenem und frisch geglühtem Bleioxyd in einem kleinen Destillationsapparate von Glas sehr genau zusammen, und bedeckt das Gemenge noch mit einer Schicht von Bleioxyd. Darauf erhitzt man das Ganze bei einer Temperatur, die nicht einmal bis zum Glühen zu gehen braucht; das Gemenge, das aus dem Fluormetall der Verbindung, aus Fluorblei und kieselsaurem Bleioxyd besteht, schmilzt dabei zusammen, und reines Wasser geht fort. Hat man die kleine Retorte gewogen, so findet man die Menge des Krystallwassers durch den Gewichtsverlust.

Wenn man aber in einem Kieselfluormetall neben dem Fluormetall auch die Menge des Fluorkiesels bestimmen will, oder wenn ein zu untersuchendes Kieselfluormetall in einer Auflösung enthalten ist, so bestimmt man die Zusammensetzung dadurch, dass man die Auflösung der Verbindung, oder falls letztere sehr schwer löslich ist, dass man sie in Pulverform durch eine Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Man kocht das Ganze, wodurch alle Kieselfluormetalle zersetzt werden. Es bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure Fluornatrium, während das entstandene Oxyd, dessen Metall mit Fluor vereinigt war, verbunden oder gemengt mit Kieselsäure gefällt wird, wenn es in einer Auflösung von kohlensaurem Natron unlöslich ist.

Bei der Untersuchung der schwer auflöslichen alkalischen Kieselfluormetalle übersättigte Berzelius die Auflösung derselben in kochendem Wasser nur ein wenig mit kohlensaurem Natron, und setzte darauf so lange eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entstand; zuletzt fügte er noch einen kleinen Ueberschuss von dieser Auflösung hinzu. Darauf wurde das Ganze so lange abgedampft, bis alles Ammoniak verjagt worden war. Die Fällung des kieselsauren

Zinkoxyds wusch er mit Wasser aus, und zersetzte sie durch Salpetersäure. Nach erfolgter Zersetzung dampfte er das Ganze bis zur Trockniss ab; der Rückstand wurde mit Salpetersäure befeuchtet, und darauf mit Wasser übergossen. Dann blieb die Kieselsäure ungelöst zurück; sie wurde nach dem Trocknen geglüht und gewogen. — Die vom kieselsauren Zinkoxyd abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde etwas verdunstet, wodurch, wenn Kieselfluornatrium zur Untersuchung angewandt wurde, Fluornatrium anschoss. Die übrig bleibende Flüssigkeit wurde mit Essigsäure übersättigt, und darauf Alkohol hinzugefügt; das dadurch ausgeschiedene Fluornatrium wurde mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Aus der Menge des Fluornatriums berechnete man den Gehalt an Fluor. Die Menge des alkalischen Metalls muss man aus der Menge der erhaltenen Kieselsäure, die als Fluorkiesel in der Verbindung enthalten war, und aus dem erhaltenen Fluorgehalte berechnen, da sie sich wegen des hinzugesetzten Natrons nicht unmittelbar bestimmen lässt. Man kann indessen einen anderen Theil der Auflösung abdampfen, und das erhaltene Kieselfluormetall durch concentrirte Schwefelsäure zersetzen; aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Oxyds lässt sich dann die Menge des alkalischen Metalls finden. Dies kann indessen nur in den Fällen stattfinden, wenn in der Auflösung aufser dem Kieselfluormetall keine feuerbeständigen Substanzen enthalten sind.

Zur Zersetzung des Kieselfluorkaliums kann man eine Auflösung von kohlensaurem Kali anwenden, und dabei ganz auf dieselbe Weise verfahren.

Die Anwendung des Zinkoxyds zur Abscheidung der Kieselsäure ist indessen in der That nicht nothwendig. Sie wird vollständig durchs Erhitzen mit kohlensaurem Natron gefällt, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, nach der Zersetzung das Ganze mit vielem Wasser zu verdünnen, und nach dem Erhitzen nicht früher als nach vollständiger Erkaltung oder selbst noch später zu filtriren.

Hat man in der Auflösung ein Kieselfluormetall, dessen Metall als Oxyd eine Erde oder ein Metalloxyd bildet, so bestimmt man nach der Zersetzung mit kohlensaurem Natron zuerst die Menge des erhaltenen Fluornatriums; darauf zersetzt man das kieselsaure Oxyd durch eine Säure, und bestimmt die Menge der Kieselsäure und des Oxyds. — Enthält aber das Kieselfluormetall das Metall einer alkalischen Erde, so muss bemerkt wer-

den, dass dann das Fluormetall nicht vollständig durchs Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt wird (Thl. I, S. 608).

Trennung der Fluormetalle von kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Solcher Verbindungen kommen sehr viele in der Natur vor. Die meisten von ihnen werden durch Chlorwasserstoffsäure gar nicht, oder sehr unvollkommen zersetzt. Manchmal ist jedoch die Menge des Fluormetalls, welches in der kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, sehr gering.

Man zerlegt diese Verbindungen, indem man sie, nach Berzelius Vorschrift, im geschlämmten Zustande mit dem vierfachen Gewichte von kohlensaurem Natron zusammen glüht. Man erhält hierdurch wie bei anderen Silicaten manchmal eine geschmolzene, manchmal eine zusammengesinterte Masse. Sie wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht und damit aufgekocht, und das Ungelöste mit kochendem Wasser ausgewaschen. Es wird dadurch die ganze Menge des Fluors im Minerale als Fluornatrium aufgelöst, zugleich aber mit gröfseren oder geringeren Mengen von Kieselsäure und von Thonerde, indem diese durchs Glühen mit dem Natron unter Austreibung von Kohlensäure sich verbunden haben. Man kann es nicht dahin bringen, die nicht gelöste Masse vollständig mit reinem Wasser auszuwaschen; einige Tropfen des Waschwassers, oder selbst nur ein Tropfen geben beim Abdampfen auf Platinblech immer noch einen nicht unbedeutenden Rückstand, selbst nachdem man schon einige Wochen ausgewaschen hat. Das Auswaschen des im Wasser unlöslichen Rückstandes muss daher, nachdem es einige Zeit hindurch mit reinem Wasser fortgesetzt worden ist, durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak bewerkstelligt werden.

Zu der filtrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, erhitzt sie damit, und ersetzt das abgedampfte kohlensaure Ammoniak. Es wird dadurch Kieselsäure nebst etwas Thonerde gefällt, welche in der Flüssigkeit aufgelöst waren. Der dadurch entstandene, etwas voluminöse Niederschlag wird auf ein besonderes Filtrum gebracht und ebenfalls mit Wasser ausgewaschen, zu dem kohlensaures Ammoniak hinzugefügt worden ist, wodurch ein vollständiges Aussüfsen stattfinden kann. Wenn beim ferneren Eindampfen der filtrirten Flüssigkeit und des Waschwassers von Neuem sich ein geringer Niederschlag zeigen sollte, so muss derselbe wiederum abfiltrirt

und mit Wasser, das kohlensaures Ammoniak enthält, ausgewaschen werden.

In den kieselsäurehaltigen Substanzen ist vielleicht in den meisten Fällen das Fluor an Calcium gebunden, das im reinen Zustande nicht durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden kann. Aber durch die Gegenwart der Kieselsäure wird eine vollständige Zersetzung erreicht (S. 558).

In der alkalischen Flüssigkeit ist die ganze Menge des Fluors als Fluornatrium nebst vielem kohlensauren Natron und kohlensaurem Ammoniak enthalten. Man dampft sie etwas ein, um das kohlensaure Ammoniak zu verflüchtigen. Die Menge des Fluors kann auf die S. 552 beschriebene Weise vermittelst Chlorcalciums bestimmt werden.

Man hat vorgeschlagen, aus der alkalischen Flüssigkeit die darin aufgelöste Kieselsäure aufser durch kohlensaures Ammoniak, noch durch eine Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak völlig abzuscheiden, auf die Weise, wie dies oben, S. 666, bei der Analyse der Kieselfluormetalle gezeigt worden ist. Berzelius und nach ihm auch Regnault haben diese Methode empfohlen. Aber dies ist in der That unnöthig, und macht die Untersuchung ohne Ursach verwickelter. Durch das Zusetzen des kohlensauren Ammoniaks und durch das Auswaschen des unlöslichen Rückstandes mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak kann alle aufgelöste Kieselsäure und Thonerde bei nur einiger Sorgfalt vollständig ausgeschieden werden.

Der im Wasser unlösliche Rückstand nebst der aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeschiedenen Kieselsäure und Thonerde werden getrocknet; man nimmt sie darauf vom Filtrum so viel als möglich ab, und kann dies bei gelinder Hitze verbrennen. Dann werden sie durch Chlorwasserstoffsäure eben so zersetzt, wie ein durch diese Säure leicht zersetzbares Silicat. Man dampft die entstandene Gallerte bis zur Trockniss ab, und behandelt sie nach früher beschriebenen Methoden (S. 621).

Die in der Natur vorkommenden Silicate, welche Fluorverbindungen enthalten, und durch Säuren nicht zersetzbar sind, sind der Topas, der Chondrodit und manche Glimmerarten, namentlich der Lepidolith. Andere Glimmerarten hingegen enthalten sehr kleine Mengen, manche gar kein Fluor. Eben so sind kleine Mengen, oft aber auch gar kein Fluor in sehr vielen Mi-

neralien, in vielen Arten der Hornblende, im Skapolith u. s. w. enthalten. Um das Fluor, auch wenn die Menge desselben sehr gering ist, in diesen Mineralien zu bestimmen, müssen sie alle auf die beschriebene Weise mit kohlensaurem Natron geglüht werden.

In Silicaten, welche durch Säuren leicht zersetzt werden, und bei der Zersetzung die Kieselsäure gallertartig abscheiden, hat man bis jetzt Fluor noch nicht als wesentlichen Bestandtheil gefunden. Aber kleine Mengen sind von Berzelius namentlich im Apophyllit entdeckt worden.

Wird ein solches Silicat auf die gewöhnliche Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und dampft man nach der Zersetzung, um die Kieselsäure abzuscheiden, das Ganze bis zur Trockniss ab, so erhält man gewöhnlich bei der Analyse gar keine Anzeigen von Fluor, da die ganze Menge desselben sich als Fluorkiesel verflüchtigt hat. Aus diesem Grunde hat man sehr häufig bei Analysen von Mineralien, wie z. B. im Apophyllit die Gegenwart einer Fluorverbindung ganz übersehen.

Wenn die Menge des Fluors in der zu untersuchenden Verbindung nicht sehr bedeutend ist, wie im Apophyllit, so zersetzt man die Verbindung in der Kälte in einem Platingefäfs durch Chlorwasserstoffsäure, oder besser durch Salpetersäure, da durch erstere leichter etwas Fluorkiesel ausgetrieben werden kann, als durch letztere. Ohne nach der Zersetzung das Ganze bis zur Trockniss abzudampfen, verdünnt man mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure, nachdem man sich dieselbe hat gut absetzen lassen, ab und wäscht sie aus. Sie enthält kein Fluor und keine Kieselfluorverbindung. Der Apophyllit enthält weder Thonerde noch Eisenoxyd, aber in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit erhält man durch Ammoniak einen geringen Niederschlag, der eine Verbindung von Fluorcalcium mit kieselsaurer Kalkerde ist. Man kann diesen Niederschlag auswaschen, trocknen, glühen und wägen; seine Zusammensetzung ist durch die Formel $9\ Ca\ \dot{F}l + \dot{C}a^3\ \ddot{S}i^3$ ausgedrückt. — Bei früheren Analysen ist dieser Niederschlag von einigen Chemikern für Thonerde gehalten worden.

Ist die Menge des Fluors in der Verbindung etwas beträchtlich, so ist es am besten, das Silicat, auch wenn es leicht durch Säuren zersetzbar ist, mit kohlensaurem Natron zu glühen, und es eben so zu behandeln, wie die Silicate, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen.

Einige Silicate, in denen kleine Mengen einer Fluorverbindung enthalten sind, namentlich einige (nicht alle) Glimmerarten, enthalten geringe Mengen von Wasser, die aber schwer zu bestimmen sind. Glüht man einen solchen Glimmer, so verliert er sein Wasser, aber zugleich auch Fluorkiesel, und wird der Versuch in einer kleinen Porcellanretorte mit Vorlage angestellt, so erhält man Wasser, das Kieselfluorwasserstoffsäure enthält, und in welchem Kieselsäureflocken schwimmen. Bisweilen ist das Wasser rein; dann aber ist kein Fluor in einem solchen Glimmer; andererseits aber erhält man aus manchem Glimmer durchs Glühen in einer Porcellanretorte kein oder nur höchst geringe Spuren von Wasser, und dennoch enthält er Fluor.

Man hat die Menge des Wassers in den fluorhaltigen Glimmerarten auf die Weise bestimmt, dass man von der Menge des Wassers, die man durchs Glühen des Glimmers in einer kleinen Porcellanretorte entweder durch den Glühverlust oder durch die unmittelbare Wägung des erhaltenen sauren Wassers, so viel Fluorkiesel abzog, als der Menge des Fluors entspricht, welche man durch die Analyse des Glimmers gefunden hatte. Es ist aber noch nicht mit Genauigkeit untersucht worden, ob ein wasserhaltiger Glimmer seinen ganzen Fluorgehalt als Fluorkiesel mit dem Wasser durch starkes Glühen verliert. Durch schwaches Glühen eines wasserhaltigen Glimmers in einer kleinen Porcellanretorte erhält man bisweilen reines Wasser, das nicht nur nicht sauer, sondern sogar, obgleich höchst unbedeutend, alkalisch reagirt, und erst durch nachheriges starkes Glühen Kieselfluorwasserstoffsäure. — Dass übrigens der Fluor- und der Wassergehalt in den Glimmerarten einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen, ergiebt sich daraus, dass sie durchs Glühen ihren Glanz verlieren und matt werden. Die nur Spuren von Wasser enthaltenden Glimmerarten, verlieren dadurch oft ihre Farbe, behalten aber ihren Glanz.

Es muss nun noch im Allgemeinen bemerkt werden, dass, wenn man bei der Analyse eines fluorhaltigen Silicats den Fluorgehalt entweder aus Unkenntniss übersieht, oder ihn als unwesentlich zu gering achtet, und wenn man dasselbe dann auf die Weise analysirt, wie dies bei nicht fluorhaltigen Silicaten geschieht, man immer einen Verlust an Kieselsäure erhält. Kennt man den Fluorgehalt im Silicate, so kann man diesen Verlust

berechnen, da die Kieselsäure als Fluorkiesel verflüchtigt worden ist.

Trennung der Fluor- und Chlormetalle von kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Man hat in einer Glimmerart neben Fluor auch eine geringe Menge Chlor gefunden; es ist aber möglich, dass das Chlor häufiger neben dem Fluor vorkommt, als man jetzt annimmt, da gewiss nur selten danach gesucht worden ist. — Das Silicat wird durch kohlensaures Natron eben so behandelt, wie es S. 671 angegeben ist, um den Fluorgehalt zu finden; der wässerige alkalische Auszug der geglühten Masse wird durch salpetersaure Kalkerde gefällt. Der Niederschlag besteht gewöhnlich aus einer sehr geringen Menge von Fluorcalcium und einer grofsen Menge von kohlensaurer Kalkerde. Diesen behandelt man so, wie es S. 552 gezeigt worden ist. Die vom Niederschlage filtrirte Flüssigkeit wird durch Salpetersäure übersättigt, und darauf durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber gefällt.

Trennung der Phosphorsäure in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Phosphorsäure, und lässt sie sich durch Säuren zersetzen, so ist die ganze Menge der Phosphorsäure in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit neben den Basen enthalten, welche mit der Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden waren. Enthält nun das Silicat keine Thonerde, so ist es am zweckmäfsigsten, dasselbe durch Salpetersäure zu zersetzen, und das Ganze bis zur Trockniss abzudampfen. Man muss jedoch beim Abdampfen keine zu starke Hitze, sondern nur die des Wasserbades anwenden, damit keine Phosphorsäure sich verflüchtigen kann. Die trockene Masse wird mit Salpetersäure befeuchtet, und nach Hinzufügung von Wasser die Kieselsäure abfiltrirt. In der filtrirten Flüssigkeit werden die Basen von der Phosphorsäure durch metallisches Quecksilber auf die Weise, wie es S. 527 ausführlich gezeigt worden ist, getrennt.

Enthält aber das Silicat Thonerde, wie dies wohl am häufigsten der Fall ist, so müssen andere Methoden für die Analyse gewählt werden. Diese richten sich aber danach, ob als Base Thonerde allein mit der Kieselsäure und Phosphorsäure im Silicate enthalten ist, oder ob neben der Thonerde noch starke Basen vorhanden sind.

Im ersteren Falle, wenn neben der Thonerde keine anderen, namentlich keine starken Basen vorhanden sind, ist die beste

Methode unstreitig die, das Silicat mit kohlensaurem Natron zu mengen und das Gemenge in einem Platintiegel zu glühen. Mit der geglühten Masse verfährt man so, wie es S. 534 bei Gelegenheit der Trennung der Thonerde von der Phosphorsäure vermittelst Kieselsäure ausführlich beschrieben ist. Nur bestimmt man bei dieser Analyse die Kieselsäure ihrem Gewichte nach genau, was bei der an dem angeführten Orte empfohlenen Methode nicht nöthig war. — Es ist hierbei nur noch zu bemerken, dass, nachdem man die geglühte Masse mit heifsem Wasser ausgewaschen hat, und in der Auflösung durch kohlensaures Ammoniak die aufgelöste Kieselsäure und Thonerde gefällt hat, man den ungelösten Rückstand mit Wasser auswaschen muss, zu welchem etwas kohlensaures Ammoniak hinzugefügt worden ist. — Nach dem Auswaschen wird der unlösliche Rückstand getrocknet, um ihn vom Filtrum wegnehmen zu können; eben so wird auch die durch kohlensaures Ammoniak gefällte Kieselsäure und Thonerde vom Filtrum genommen. Die Filtra werden bei gelinder Hitze verbrannt, und das Ganze mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf man es dann wie gewöhnlich zur Trockniss abdampft, die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und nach dem Zusetzen von Wasser die Kieselsäure abfiltrirt.

Enthält eine zu untersuchende Substanz viel Phosphorsäure, sehr viele Thonerde und nur wenig Kieselsäure, so muss man noch vor dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali so viel Kieselsäure hinzusetzen, dass ungefähr $1\frac{1}{2}$ Theile Kieselsäure mit 2 Theilen phosphorsaurer Thonerde in der geglühten Masse enthalten sind. Die hinzuzusetzende Kieselsäure muss vorher in einem bedeckten Platintiegel geglüht, und nach dem Erkalten sehr genau gewogen werden. Ihr Gewicht wird nachher von dem der ganzen Menge Kieselsäure abgezogen, welche man durch die Analyse erhält.

Ein anderer Gang der Untersuchung muss aber eingeschlagen werden, wenn neben der Thonerde noch starke Basen, namentlich Kalkerde, Magnesia und Alkalien, oder auch Eisenoxyd vorhanden sind. Dieser Fall kommt bei Untersuchungen gewiss häufiger vor, als der erstere, wo Thonerde allein mit Kieselsäure und Phosphorsäure verbunden war.

In diesem Falle wird zuerst das Silicat auf die gewöhnliche Weise durch eine Säure, am besten durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die Kieselsäure nach der bekannten, oben S. 618

beschriebenen Methode abgeschieden und ihrer Menge nach bestimmt. Man muss aber beim Abdampfen der durch Säuren zersetzten Masse nur die Hitze des Wasserbades anwenden, damit keine Phosphorsäure verflüchtigt werde. — Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurer Baryterde versetzt, und so lange in der Kälte damit digerirt, bis sie vollständig neutral reagirt. Es ist dann gut, das Ganze unter öfterem Umrühren einige Tage stehen zu lassen, worauf es filtrirt und das Ungelöste mit kaltem Wasser ausgesüfst wird. Da das Ungelöste einen Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde enthält, und diese an sich, und besonders in Flüssigkeiten, die freie Kohlensäure enthalten, etwas auflöslich ist, so ist es nicht möglich, es dahin zu bringen, dass das Waschwasser beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand hinterlässt. Um nun zu sehen, ob man mit dem Auswaschen aufhören kann, verfährt man am besten auf folgende Weise: Wenn der Rückstand, den das Waschwasser hinterlässt, nur sehr gering ist, so sammelt man von demselben eine nicht zu geringe Menge, und fällt aus dieser die Baryterde vermittelst Schwefelsäure. Nach dem Filtriren der schwefelsauren Baryterde übersättigt man mit Ammoniak, und setzt zu der Flüssigkeit Oxalsäure. Enthält nun die zu untersuchende Flüssigkeit Kalkerde, wie dies fast immer der Fall ist, so zeigt sich, wenn das Auswaschen noch nicht vollendet war, nach einiger Zeit eine Trübung durch oxalsaure Kalkerde. Man muss dann so lange mit dem Auswaschen fortfahren, bis keine oxalsaure Kalkerde mehr gefällt wird. Ist keine oder nur wenig Kalkerde in der zu untersuchenden Verbindung enthalten, so findet das Auswaschen mit bei weitem gröfserer Leichtigkeit statt.

Die vom Ungelösten abfiltrirte Flüssigkeit wird nebst dem Waschwasser zur Entfernung der aufgelösten Baryterde mit Schwefelsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen. Dies Auswaschen ist mit grofsen Schwierigkeiten verbunden, wenn der Niederschlag schwefelsaure Kalkerde enthält. Es gelingt besser, wenn zur Auflösung der zu untersuchenden Verbindung, wie dies auch oben vorgeschlagen ist, Chlorwasserstoffsäure statt Salpetersäure angewandt worden ist, und wenn man zum Auswaschen sich nicht des reinen Wassers bedient, sondern eines solchen, welches mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist. Hierbei tritt aber öfters ein Uebelstand ein, der auch bei anderen Gelegen-

heiten nicht genug berücksichtigt wird. Die schwefelsaure Baryterde ist nämlich nicht ganz vollkommen unlöslich in sehr vielem Wasser, das Säuren (namentlich Königswasser) enthält. Durch das sehr lange Zeit hindurch fortgesetzte Waschen mit saurem Wasser löst sich daher eine höchst geringe Menge derselben auf.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt. Sie muss dabei vollkommen klar bleiben, denn alle Phosphorsäure ist durch die kohlensaure Baryterde abgeschieden worden. Darauf wird sie mit Oxalsäure versetzt und die oxalsaure Kalkerde nach einiger Zeit abfiltrirt. Die filtrirte Lösung wird abgedampft. Beim Concentriren setzt sich ein sehr geringer körniger Niederschlag ab, der auffallender Weise aus schwefelsaurer Baryterde besteht. Er wird zu der oxalsauren Kalkerde hinzugefügt, und diese in kohlensaure Kalkerde verwandelt. Beim Auflösen derselben in Chlorwasserstoffsäure bleibt die darin enthaltene höchst geringe Menge von schwefelsaurer Baryterde ungelöst. Sie wird abfiltrirt, worauf aus der Lösung die Kalkerde als oxalsaures Salz von Neuem gefällt wird.

Durch das Aussüfsen der grofsen Menge der schwefelsauren Baryterde mit Wasser, das mit Chlorwasserstoffsäure versetzt worden ist, enthält die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit eine grofse Menge von freier Säure; und durch das Uebersättigen derselben mit Ammoniak entsteht eine grofse Menge von ammoniakalischen Salzen, die das Eindampfen der Flüssigkeit zur Trockniss aufserordentlich erschweren. Das spätere Verjagen dieser Salze aus der trockenen Masse ist ebenfalls mit Unannehmlichkeiten verbunden. Es ist daher in der That besser, nach dem Filtriren der grofsen Menge der schwefelsauren Baryterde, die Flüssigkeit durch Eindampfen zu concentriren, und den gröfsten Theil der freien Säure zu verflüchtigen, ehe man mit Ammoniak übersättigt. Der Rückstand besteht dann aus schwefelsaurer Kalkerde, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsauren Alkalien und einer sehr geringen Menge von schwefelsaurer Baryterde, die bei der Behandlung mit Wasser ungelöst bleibt, und durch Filtriren abgesondert werden kann. Zur Sättigung mit Ammoniak ist dann nur eine geringe Menge von Ammoniak nöthig, und die darauf abgeschiedene Kalkerde wird frei von schwefelsaurer Baryterde erhalten.

Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit wird

abgedampft, und der trockene Rückstand geglüht. Er löst sich klar in Wasser auf, und die Auflösung wird zur Entfernung der Schwefelsäure mit essigsaurer Baryterde versetzt. In der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Lösung werden die essigsauren Salze dann durchs Glühen in kohlensaure Salze verwandelt, und das kohlensaure Alkali von der Magnesia durch Wasser getrennt (S. 41).

Der bei Behandlung der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde erhaltene unlösliche Rückstand, enthält die ganze Menge der Phosphorsäure, der Thonerde und des Eisenoxyds. Er wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und aus der Lösung nach Verdünnung mit Wasser die Baryterde durch Schwefelsäure gefällt.

Zu der Auflösung des unlöslichen Rückstandes muss immer Chlorwasserstoffsäure und nicht Salpetersäure angewandt werden, weil die Gegenwart dieser Säure im weiteren Verlauf der Analyse mannigfaltige Nachtheile herbeiführt. Man muss übrigens bei der Auflösung und bei der Fällung der Baryterde durch Schwefelsäure jeden unnöthigen Ueberschuss an Säure sorgfältig vermeiden, weil sonst die ferneren Operationen sehr erschwert werden. Denn die freie Säure muss mit kohlensaurem Natron gesättigt werden, und durch die grofse Menge der dadurch entstehenden Salze wird das Abdampfen der Flüssigkeiten, das vollkommene Trocknen des Rückstandes und das fernere Behandeln desselben sehr erschwert. Man darf nach dem Ausfällen der Baryterde die Flüssigkeit durch Abdampfen nicht concentriren, um den Ueberschuss der freien Säure zu verjagen, weil dies einen Verlust von Phosphorsäure verursachen würde.

Die saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Hierdurch entsteht eine Fällung von phosphorsaurer Thonerde und phosphorsaurem Eisenoxyd. Ohne dieselbe abzusondern, wird das Ganze bis zur Trockniss abgedampft, zuletzt im Wasserbade, damit nichts durch Spritzen verloren gehen kann. Der trockene Rückstand wird vorsichtig in einem Achatmörser zerrieben, und sodann innig mit ungefähr der gleichen Menge sehr reiner Kieselsäure und der sechsfachen Menge kohlensauren Natrons (vom Gewicht der angewandten phosphorsauren Salze) gemengt. Das zuletzt noch in der Abdampfschale Haftende wird mit Wasser in einen Platintiegel gespült und

darin abgedampft. In diesen Tiegel wird darauf auch das Salzgemenge gebracht, und in demselben geglüht. Es ist rathsam, einen möglichst grofsen Platintiegel anzuwenden, und diesen nur halb mit dem Salzgemenge zu füllen, da durch das Entweichen der Kohlensäure leicht ein Uebersteigen der Masse stattfinden kann, wenn der Tiegel zu klein ist. Man giebt anfangs nur eine gelinde Hitze, zuletzt aber erhöht man dieselbe bis zur starken Rothgluth. Es ist nicht gerade nothwendig, dass die Masse schmelze, doch da durch das Schmelzen eine innige Mengung stattfindet, so muss man es zu befördern suchen.

Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgeweicht, und so lange damit digerirt, bis das Ungelöste ein fein zertheiltes Pulver bildet. Darauf verdünnt man das Ganze mit vielem Wasser, und setzt eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu. Dadurch wird noch viel Kieselsäure und Thonerde gefällt; man filtrirt nicht früher, als bis die Flüssigkeit sich vollständig geklärt hat, da sonst die Kieselsäure leicht die Poren des Filtrums verstopft. Der Niederschlag wird zuletzt mit Wasser ausgewaschen, zu welchem etwas kohlensaures Ammoniak gesetzt worden ist.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Phosphorsäure sämmtlicher Basen. Sie wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch sich keine Thonerde und Kieselsäure ausscheiden darf; ist dies der Fall, so hatte man keine hinreichende Menge von kohlensaurem Ammoniak hinzugefügt. Auch bei der nachherigen Uebersättigung mit Ammoniak darf keine Trübung eintreten, da diese von Thonerde herrühren würde, deren ganze Menge in dem Ungelösten enthalten sein muss.

Aus der mit Ammoniak übersättigten Auflösung wird die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Der ungelöste Rückstand, von welchem die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit abfiltrirt worden war, wird getrocknet, um ihn vom Filtrum wegnehmen zu können. Dieses wird bei einer gelinden Hitze verbrannt, und die Asche dem Rückstande hinzugefügt. Er wird mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, das Ganze zur Trockniss, zuletzt im Wasserbade, abgedampft, die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, nach einiger Zeit Wasser hinzugefügt, und die Kieselsäure abfiltrirt.

Die getrennte Flüssigkeit enthält aufser Thonerde und Ei-

senoxyd häufig noch eine sehr kleine Menge Kalkerde. Erstere Basen werden daher durch Ammoniak niedergeschlagen, und aus der filtrirten Lösung fällt man durch Oxalsäure die kleine Spur von Kalkerde, die zu der früher erhaltenen hinzugerechnet wird.

Thonerde und Eisenoxyd werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und durch Kalihydrat gefällt (S. 115).

Man ersieht aus dem Gange der Untersuchung, dass sie beschwerlich ist und sehr viel Zeit erfordert. Sie muss daher nur angewandt werden, wenn neben Phosphorsäure noch Thonerde und starke Basen in der Substanz enthalten sind. Fehlt die Thonerde, so ist immer die früher Seite 675 beschriebene Methode zu empfehlen.

Die beschriebene Methode ist besonders bei Anwesenheit von Kalkerde beschwerlich oder zeitraubend. Aber gerade in den Fällen, wenn Thonerde zugegen ist, pflegt Kalkerde fast nie zu fehlen.

Man kann bei Anwesenheit von Kalkerde und von Thonerde neben Phosphorsäure und Kieselsäure den Gang der Untersuchung nicht so einrichten, dass man unmittelbar die Verbindung mit kohlensaurem Alkali glüht, eine Methode, die man bei Abwesenheit von Kalkerde mit Vortheil anwenden kann, wie dies oben, S. 676, erörtert worden ist. Denn die phosphorsaure Kalkerde wird bei Gegenwart von Kieselsäure eben so wenig durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali vollständig zersetzt, wie bei Abwesenheit von Kieselsäure.

Was nun den Gang der Untersuchung bei den phosphorsäurehaltigen Silicaten betrifft, die durch Säuren nicht zerlegt werden können, so müssen sie alle durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali zersetzt werden. Enthalten sie neben Phosphorsäure und Kieselsäure nur starke Basen und Eisenoxyd, aber keine Thonerde, so wird die geglühte Masse durch verdünnte Salpetersäure zersetzt, die Kieselsäure auf die S. 675 angegebene Weise abgeschieden, und die von der Kieselsäure filtrirte Flüssigkeit mit metallischem Quecksilber behandelt.

Enthält die Verbindung neben Phosphorsäure und Kieselsäure nur Thonerde, aber keine starke Basen, so verfährt man gerade so, wie bei ähnlichen Silicaten, welche durch Säuren zersetzbar sind (S. 676). Man glüht sie, wenn die Menge der in der Verbindung enthaltenen Kieselsäure nicht zu gering ist, mit

kohlensaurem Alkali, und behandelt die geglühte Masse mit Wasser.

Sind aber in dem Silicate, neben Phosphorsäure und Kieselsäure auch Thonerde und starke Basen enthalten, so muss man nach dem Glühen mit kohlensaurem Alkali die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure zersetzen, und die Kieselsäure nach der gewöhnlichen Methode abscheiden. Man muss beim Abdampfen der sauren Masse keine starke Hitze, sondern nur die des Wasserbades anwenden, damit sich nicht Phosphorsäure verflüchtigen kann. Die von der Kieselsäure filtrirte Auflösung wird mit kohlensaurer Baryterde nach der oben S. 677 ausführlich erörterten Methode behandelt.

Wenn aber in den Fällen, wo die Verbindung mit kohlensaurem Alkali zersetzt wird, in derselben noch Alkalien enthalten sind, so wird die Untersuchung verwickelter, und es ist dann am besten, eine eigene Analyse zur Bestimmung der Alkalien anzustellen. Zu dem Ende zersetzt man das fein geschlämmte Silicat vermittelst Fluorwasserstoffsäure nach der S. 647 ausführlich beschriebenen Methode, verjagt durch Schwefelsäure alle Kieselsäure als Fluorkiesel, und trennt nun die Basen, die theils an Schwefelsäure, theils an Phosphorsäure gebunden sind, nach den oben empfohlenen Methoden. Bei dieser Analyse kann die Menge der Phosphorsäure wenigstens nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da bei Verwandlung der Fluormetalle in schwefelsaure Salze etwas Phosphorsäure verjagt werden kann, besonders wenn man, wie dies gewöhnlich der Fall ist, den Ueberschuss der hinzugefügten Schwefelsäure durch Verdampfen entfernt. — Ist unter den Basen keine Thonerde, so wird die Phosphorsäure durch Behandlung mit Salpetersäure und metallischem Quecksilber abgeschieden. Ist aber Thonerde zugegen, so müssen die schwefelsauren Salze in der Auflösung mit kohlensaurer Baryterde behandelt werden, wodurch man die Phosphorsäure nebst der Thonerde von den starken Basen, unter denen die Alkalien sich befinden, trennt.

Trennung der Phosphorsäure und des Fluors in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Da Fluor ein sehr häufiger Begleiter der phosphorsäurehaltigen Verbindungen ist, so können beide auch gemeinschaftlich in Silicaten vorkommen. Der Gang der Untersuchung richtet sich dann theils nach der leichteren oder schwereren Zersetzbarkeit der Silicate durch

Säuren, theils nach der Natur der Basen, die mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure verbunden sind.

Ist das Silicat leicht durch Säuren zersetzbar, und enthält es nur starke Basen und keine Thonerde, so wird es in fein gepulvertem Zustande mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte zersetzt. Das Ganze wird nicht abgedampft, sondern die gallertartig ausgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt und ausgewaschen. Ist nun in der Verbindung Kalkerde enthalten, so sättigt man die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron. Es fällt dadurch Fluorcalcium und phosphorsaure Kalkerde nebst mehr oder weniger kohlensaurer Kalkerde. Man glüht oder erhitzt den filtrirten Niederschlag, behandelt ihn mit Essigsäure, um die Kohlensäure zu vertreiben, und dampft im Wasserbade ab, um die freie Essigsäure zu verjagen. Nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann Fluorcalcium und phosphorsaure Kalkerde ungelöst zurück, deren Gewicht man bestimmt, und die nach der S. 561 angeführten Methode behandelt werden Ist aber keine Kalkerde im Silicate enthalten, sondern nur Basen, die durch kohlensaures Natron nicht gefällt werden, so setzt man zu der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit kohlensaures Natron und dann eine Auflösung von Chlorcalcium oder von salpetersaurer Kalkerde (letztere besonders, wenn man etwa darauf noch einen Gehalt von Chlor bestimmen will) und verfährt wie vorher.

Enthält das Silicat Thonerde, aber keine starken Basen, so wird es mit kohlensaurem Alkali geglüht, und die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt. Mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak wird die aufgelöste Kieselsäure und Thonerde gefällt. Die Auflösung enthält, nachdem man sie längere Zeit erhitzt hat, um das kohlensaure Ammoniak zu verjagen, aufser dem überschüssigen kohlensauren Alkali, Fluormetall und phosphorsaures Alkali. Die Menge des Fluors und der Phosphorsäure bestimmt man auf die Weise, wie es S. 561 angegeben ist. Der im Wasser unlösliche Rückstand wird dann nach bekannten Methoden behandelt.

Sind aber in dem Silicate neben Thonerde noch starke Basen, namentlich Kalkerde enthalten, so muss die Zerlegung ebenfalls durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali geschehen. Es wird dadurch die ganze Menge des Fluormetalls zersetzt, aber nur ein Theil der phosphorsauren Kalkerde. In der wässerigen Auflösung der geglühten Masse, die Fluormetall und phosphorsaures Alkali enthält, bestimmt man Fluor und Phosphor-

säure, nachdem die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak behandelt worden ist. Ist in dem in Wasser unlöslichen Rückstande die Kieselsäure ausgeschieden, so wird in der getrennten Flüssigkeit die Thonerde und die etwa noch darin enthaltene Phosphorsäure durch kohlensaure Baryterde gefällt, und so verfahren, wie es oben, S. 677, angegeben ist.

Ist das zu untersuchende Silicat nicht leicht durch Säuren zersetzbar, so muss es in jedem Falle durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden.

Will man in einem solchen Silicate die etwa darin enthaltenen Alkalien bestimmen, so muss dies durch eine eigene Untersuchung geschehen. Man zerlegt dann das Silicat durch Fluorwasserstoffsäure (S. 647).

Trennung der Schwefelsäure und des Schwefels in kieselsauren Verbindungen. — Wenn Schwefelsäure in der zu untersuchenden kieselsäurehaltigen Verbindung enthalten ist, und diese sich in gepulvertem Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lässt, so muss das Ganze zur Gewinnung der Kieselsäure nicht bis zur Trockniss abgedampft werden, sondern man filtrirt die Kieselsäure, nachdem man vorher mit Wasser verdünnt hat. In der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit befindet sich die ganze Menge der Schwefelsäure. Man schlägt sie durch eine Auflösung von Chlorbaryum nieder, und bestimmt auf die gewöhnliche Weise aus dem Gewichte der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die Menge der Schwefelsäure. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst durch Schwefelsäure die überschüssig hinzugesetzte Baryterde, und bestimmt dann die Basen, welche in der Verbindung zugegen sind. — Es ist hierbei nur zu beachten, dass in den einzelnen Bestandtheilen kleine Mengen von Kieselsäure enthalten sind, und daraus einzeln abgeschieden werden müssen. Die gefällte schwefelsaure Baryterde ist immer frei von Kieselsäure.

Lässt sich die kieselsäurehaltige Substanz, in der sich Schwefelsäure befindet, durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie in geschlämmtem Zustande mit kohlensaurem Kali oder Natron geglüht. Die geglühte Masse behandelt man dann mit Wasser, wodurch das entstandene schwefelsaure Alkali und das überschüssige kohlensaure Alkali aufgelöst wird. Die kleinen aufgelösten Mengen von Kieselsäure und vielleicht auch von Thonerde werden durch kohlensaures Ammoniak gefällt, und der unlösliche Rückstand mit Wasser ausgewaschen, in welchem

kohlensaures Ammoniak aufgelöst worden ist. Die alkalische Flüssigkeit macht man hierauf durch Chlorwasserstoffsäure vorsichtig sauer, und fällt die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Die ungelöst zurückgebliebene Masse wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt und wie ein durch Säuren leicht zersetzbares Silicat behandelt. Man hat hierbei überhaupt die Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, die bei der Analyse solcher kieselsäurehaltigen Substanzen, welche eine Fluorverbindung enthalten, befolgt werden müssen, und die oben, S. 671 angegeben worden sind.

Enthält eine zu untersuchende kieselsäurehaltige Substanz Schwefel, mit einem Metall zu Schwefelmetall verbunden, und lässt sie sich durch Säuren zersetzen, so ist es am besten, die Verbindung fein zu pulvern und mit rauchender Salpetersäure auf die Weise zu behandeln, wie es S. 451 angegeben worden; es muss hierdurch aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt werden. Man filtrirt die Kieselsäure zuerst ab, und verfährt dann auf die Weise, wie es oben gezeigt ist. C. G. Gmelin bediente sich dieser Methode bei der Analyse des Helvins (Poggendorff's Annalen, Bd. III, S. 58).

Statt der Behandlung mit rauchender Salpetersäure kann auch die gepulverte kieselsäurehaltige Substanz mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali innig gemengt und vorsichtig geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aufgeweicht, und auf die Weise behandelt, wie es so eben bei der Bestimmung der Schwefelsäure in nicht durch Säuren zersetzbaren Silicaten empfohlen worden ist. Die von der ungelösten Verbindung der Kieselsäure mit den Basen abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und die Schwefelsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum, als schwefelsaure Baryterde gefällt. Mit dem Ungelösten verfährt man, wie es oben gezeigt worden. — Diese Methode ist besonders anzuwenden, wenn die kieselsäurehaltige Substanz schwer oder gar nicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden kann.

Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lässt, Schwefelsäure und ein Schwefelmetall zugleich, wie dies beim Haüyn, beim Lasurstein und auch beim künstlichen Ultramarin der Fall ist, so ist es oft von Interesse, die Menge des Schwefels und der Schwefelsäure einzeln zu bestimmen. Es wird zu diesem Ende eine Quantität

des feinen Pulvers in einen kleinen Kolben gebracht, welcher mit einem kleinen Woulfschen Apparate von zwei Flaschen in Verbindung steht, in welchen eine Kupferchloridauflösung enthalten ist. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure entweicht der Schwefel als Schwefelwasserstoffgas. Man giefst die Säure, nachdem man sich von dem vollkommnen Dichthalten der Korke überzeugt hat, durch einen Welter'schen Trichter in den Kolben auf das Pulver. Das sich entbindende Schwefelwasserstoffgas muss durch die Kupferchloridauflösung streichen, in welcher sich dadurch Schwefelkupfer bildet. Das Silicat wird einige Zeit mit der Chlorwasserstoffsäure gekocht, und nachher auch durch den Trichter Wasser hinzugefügt, und wieder etwas gekocht, damit durch die Dämpfe der Säure und des Wassers alles im Kolben befindliche Schwefelwasserstoffgas vollständig in die Kupferchloridauflösung getrieben werde. Nach Vollendung der Operation wird das in der Kupferchloridauflösung entstandene Schwefelkupfer beim Ausschluss der Luft schnell abfiltrirt, aber nicht ausgewaschen, sondern gleich vollständig oxydirt, worauf man die entstandene Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz fällt (S. 464). Wenn sich auf dem Filtrum das Schwefelkupfer etwas oxydirt hat, und in der filtrirten Lösung deshalb etwas Schwefelsäure enthalten sein sollte, so wird auch diese als schwefelsaure Baryterde gefällt. Aus der ganzen Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des Schwefels im Silicat. — Von der im Kolben befindlichen Masse wird durch Filtriren die Kieselsäure erhalten, und sodann in der filtrirten Flüssigkeit die im Silicat enthalten gewesene Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde gefällt.

Man kann Schwefel und Schwefelsäure auch auf die Weise bestimmen, dass man einen bestimmten Theil der Verbindung mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die Menge der in der Verbindung enthaltenen und der durch Oxydation des Schwefelmetells entstandenen Schwefelsäure, nach Abscheidung der Kieselsäure, vermittelst einer Auflösung von Chlorbaryum bestimmt. Ein anderer gewogener Theil der Verbindung wird darauf in gepulvertem Zustunde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch das Schwefelmetall, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zersetzt wird. Nach Abscheidung der Kieselsäure fällt man in der davon getrennten Flüssigkeit die Schwefelsäure, und zieht die Menge derselben von der ab, welche bei der anderen Analyse vermittelst Salpetersäure erhalten wurde,

wodurch sich die Menge der Schwefelsäure ergiebt, die durch Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. — Es ist hierbei die Vorsicht zu beobachten, bei der Zersetzung der Verbindung vermittelst Chlorwasserstoffsäure so viel als möglich den Zutritt der Luft abzuhalten, und nach der Zersetzung die ausgeschiedene Kieselsäure nicht früher zu filtriren, als bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu verspüren ist.

Manchmal enthalten diese Silicate aufser Schwefelsäure auch noch geringe Mengen von Chlor. Die Analyse wird dadurch verwickelter, und es ist oft zweckmäfsiger, den Chlorgehalt durch eine besondere Untersuchung zu bestimmen. Hat man aber nur wenig Material zur Analyse, so zersetzt man die Verbindung durch verdünnte Salpetersäure, trennt die ausgeschiedene Kieselsäure, fällt darauf durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber, und darauf durch salpetersaure Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, worauf man durch verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gemeinschaftlich die überschüssig hinzugefügten Mengen von Baryterde und von Silberoxyd wegschafft, und dann die Analyse auf die gewöhnliche Weise vollendet.

Enthält aber das Silicat zugleich noch Schwefel, so bestimmt man am besten den Chlorgehalt durch eine besondere Untersuchung, indem man es durch verdünnte Salpetersäure zersetzt. Wenn die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht, so darf man diesen nicht durch Erhitzen verjagen, weil dadurch auch Chlorwasserstoffsäure entweichen würde. Man setzt deshalb eine geringe Menge von einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd hinzu (S. 589), und kann dann erst durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor fällen.

Mehrere dieser Silicate, welche Schwefelsäure und Chlor enthalten, lösen sich, wie dies schon oben, S. 663, bemerkt worden ist, in verdünnten Säuren in der Kälte zu einer klaren Flüssigkeit auf, in welcher man sogar vor Abscheidung der Kieselsäure oft den Gehalt an Chlor und an Schwefelsäure bestimmen kann.

Trennung des Chromoxyds in kieselsauren Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Substanz Chromoxyd, und lässt sie sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zerlegen, so ist die Analyse derselben nicht mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft. Das Chromoxyd befindet sich dann neben den anderen Basen in der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssig-

keit, und wird von diesen nach Methoden getrennt, die im Vorhergehenden schon angegeben sind.

Lässt sich indessen die Verbindung durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, so wird sie auf die gewöhnliche Weise in einem Platintiegel mit kohlensaurem Alkali geglüht. Die geglühte Masse übersättigt man in einem Glase mit Chlorwasserstoffsäure auf die bekannte Weise, und erhitzt darauf das Ganze; die während des Glühens gebildete Chromsäure wird dann zu Chromoxyd reducirt. Um die Reduction zu beschleunigen, ist es gut, zur Chlorwasserstoffsäure etwas Alkohol hinzuzufügen. Die auf die gewöhnliche Weise abgeschiedene Kieselsäure ist indessen dann, nach Trolle-Wachtmeister nicht weifs, sondern durch Chromsuperoxyd dunkelbraun gefärbt. Dies findet selbst bei der Zersetzung solcher Silicate statt, die nur sehr wenig Chrom enthalten. Um die Kieselsäure ganz rein zu erhalten, muss man sie noch einmal mit kohlensaurem Alkali in einem Platintiegel auf dieselbe Weise wie die kieselsaure Verbindung glühen, die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Alkohol behandeln, das Ganze darauf bis zur Trockniss abdampfen, und die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchten; nach der Behandlung mit Wasser bleibt dann reine Kieselsäure zurück. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit, die Chromoxyd enthält, wird mit der früher erhaltenen vermischt. Bei der ferneren Analyse wird das Chromoxyd mit Eisenoxyd, oder auch mit Thonerde gemeinschaftlich gefällt; hiervon trennt man es dann auf die Weise, wie es S. 371 und 376 angegeben ist.

Man kann vielleicht durch einmaliges Glühen mit kohlensaurem Alkali die Kieselsäure ganz frei von einem Chromgehalte bekommen, wenn man zu dem kohlensauren Alkali etwas salpetersaures hinzufügt. Wenn die Menge von letzterem nicht sehr bedeutend ist, so kann das Schmelzen in einem Platintiegel geschehen, besonders wenn man die Vorsicht anwendet, auf den Boden des Tiegels etwas reines kohlensaures Alkali zu legen.

Die in der Natur vorkommenden Silicate, welche Chrom enthalten, sind besonders der Pyrop, der edle Smaragd, der Schillerspath und einige Arten des Serpentins.

Trennung der Vanadinsäure von der Kieselsäure. — Die Kieselsäure hängt hartnäckiger als andere Substanzen der Vanadinsäure an. In Verbindung mit letzterer ist sie oft in Säuren und Alkalien löslich, und wenn man sie einmal dadurch

abgeschieden hat, so befindet sie sich beim Auswaschen in einem gewissen Zustande der Löslichkeit.

Man kennt noch keine andere Methode, die Kieselsäure von der Vanadinsäure vollständig abzuscheiden, als die, dass man die Verbindung der Kieselsäure mit Vanadinsäure mit concentrirter Schwefelsäure übergiefst, und dann Fluorwasserstoffsäure hinzusetzt, diese alsdann mit der Kieselsäure abdampft, und bei verstärkter Hitze darauf die Schwefelsäure abtreibt, worauf die Vanadinsäure rein zurückbleibt.

Trennung der Vanadinsäure und der Phosphorsäure von der Kieselsäure. — Die Vanadinsäure bildet mit der Phosphorsäure und der Kieselsäure Doppelverbindungen, welche krystallisiren, in Wasser löslich sind, und auf die Weise quantitativ analysirt werden können, dass man zuerst durch geringes Erhitzen das Krystallisationswasser bestimmt, dann das Salz mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt, wobei die Kieselsäure zurückbleibt, deren Menge man bestimmt, darauf den Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak abdampft, und das vanadinsaure Ammoniak vom phosphorsauren auf die Weise trennt, wie es S. 516 angegeben worden ist.

Trennung der Säuren des Wolframs, des Niobs, des Pelops und des Tantals von der Kieselsäure. — Diese Säuren sind bis jetzt nicht mit Kieselsäure verbunden in der Natur vorgekommen. Man kann sie davon auf keine andere Weise trennen, als dass man die Verbindung mit etwas concentrirter Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale übergiefst, und damit einige Zeit bei sehr gelinder Wärme digeriren lässt. Man setzt darauf behutsam concentrirte Schwefelsäure hinzu, und erwärmt vorsichtig, bis dass nicht nur alle Kieselsäure als Fluorkiesel, sondern auch die Schwefelsäure verjagt worden ist. Die gänzliche Vertreibung der letzteren begünstigt man durch kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak. — Die Menge der in den metallischen Säuren enthalten gewesenen Kieselsäure findet man durch den Verlust.

Auf diese Weise reinigt man auch die genannten metallischen Säuren von Kieselsäure, wenn sie durch diese zufällig verunreinigt sind, was z. B. geschehen sein kann, wenn die Verbindungen hart waren, und in einem Achat- oder Feuersteinmörser gerieben worden sind.

Als unwesentlicher Bestandtheil ist die Tantalsäure von Ber-

zelius in einigen Arten von Smaragd angetroffen worden. Sie fand sich aber nicht, wie man hätte vermuthen sollen, als das Mineral mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen und die geglühte Masse auf die gewöhnliche Weise mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war, in der Kieselsäure, sondern in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit, und zwar in dem Niederschlage von Beryllerde und Thonerde, der in dieser Flüssigkeit durch Ammoniak hervorgebracht worden war. Auch bei der Auflösung der Beryllerde in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak folgten die Spuren der Tantalsäure der Beryllerde, wurden aber von ihr auf die Weise getrennt, dass man die Erde nach dem Glühen in Chlorwasserstoffsäure auflöste, wobei die Tantalsäure, mit Kieselsäure gemengt, unaufgelöst zurückblieb.

Trennung der Titansäure in kieselsauren Verbindungen. — Die Titansäure kommt sehr häufig in Silicaten vor. Sie macht entweder einen wesentlichen Bestandtheil in ihnen aus, wie im Titanit, Tschewkinit, oder sie findet sich als unwesentlicher Bestandtheil in sehr geringer Menge in sehr vielen in der Natur vorkommenden kieselsäurehaltigen Verbindungen, wie z. B. im Cymophan, Cyanit, Achmit, in einigen Arten von Glimmer u. s. w., und sie ist wahrscheinlich als ein gleichsam verunreinigender Bestandtheil weit häufiger verbreitet, als man nach den bisherigen Untersuchungen anzunehmen berechtigt ist, da diese kleinen Mengen von Titansäure der Wahrnehmung leicht entgehen.

Bei der Untersuchung von titansäurehaltigen Silicaten muss man vorsichtig verfahren, um zu verhüten, dass ein Theil der Titansäure die sich ausscheidende Kieselsäure verunreinige.

Die Silicate der Titansäure lassen sich oft leicht durch Säuren zersetzen, theils widerstehen sie der Einwirkung derselben mehr. Der Tschewkinit gelatinirt in fein zerriebenem Zustande mit Chlorwasserstoffsäure, zwar nicht in der Kälte, wohl aber bei einer sehr gelinden Wärme. Man muss die Einwirkung der Säure nicht durch eine stärkere Wärme unterstützen, weil sonst sehr leicht eine nicht unbedeutende Menge von Titansäure in der gallertartig ausgeschiedenen Kieselsäure enthalten sein kann. Noch weniger darf man das Ganze bis zur Trockniss abdampfen, selbst wenn man auch dazu ein Wasserbad anwendet, weil dann die Menge der ausgeschiedenen Titansäure noch bedeutender

sein würde. Nachdem man die Gallerte mit kaltem Wasser verdünnt hat, lässt man die Kieselsäure sich gut absetzen, worauf man sie filtrirt. Da in der von der Kieselsäure getrennten Flüssigkeit eine bedeutende Menge von Eisenoxydul enthalten ist, das, um seiner Quantität nach bestimmt zu werden, in Eisenoxyd verwandelt werden muss, so ist es am besten, Chlorwasser hinzuzusetzen. Dieses bewirkt diese Umwandlung schon in der Kälte durch längeres Stehen, während, wenn man die Oxydation durch Salpetersäure bewerkstelligen wollte, man die Flüssigkeit erhitzen müsste, wodurch aber Titansäure gefällt werden könnte. Fällt man dann mit Ammoniak, so werden dadurch aufser der Titansäure und dem Eisenoxyd noch Ceroxyd und die Oxyde gefällt, die dasselbe begleiten.

Obgleich das Mineral sich leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lässt, und die sich abscheidende Kieselsäure von einem vollkommen gallertartigen Zustande ist, so ist dieselbe dennoch nicht rein; denn sie hinterlässt nach der Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron einen bedeutenden Rückstand, der bei verschiedenen Analysen von 2 bis 4 Procent betragen kann. Dieser Rückstand besteht aber vorzüglich aus Kieselsäure, nur mit kleinen Mengen der übrigen Bestandtheile des Minerals verunreinigt.

Auch der Titanit (Sphen) lässt sich in sehr fein gepulvertem Zustande durch sehr concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzen, aber die Kieselsäure scheidet sich nicht im gallertartigen Zustande, sondern als Pulver ab. Wird dieses mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron behandelt, so bleibt eine so bedeutende Menge davon ungelöst, dass dieselbe oft mehr als die Hälfte von dem Gewichte der Kieselsäure ausmacht. Der Rückstand besteht aus den drei Hauptbestandtheilen des Titanits, aus Kieselerde, Titansäure und Kalkerde, aber in einem ganz anderen Verhältnisse als im Titanit, so dass man ihn auch durchaus nicht als unzersetztes Silicat ansehen darf. — Keine Silicate geben, wenn sie durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden, eine so unreine Kieselsäure, wie die titansäurehaltigen Silicate, und vor allen der Titanit.

Es giebt zwei Methoden, die Silicate, in denen Titansäure einen Hauptbestandtheil ausmacht, zu zerlegen. Die eine ist die vermittelst concentrirter Schwefelsäure, die andere die vermittelst Fluorwasserstoffsäure.

Wenn man alle Bestandtheile des Silicats bestimmen will, so muss man es in höchst fein geschlämmtem Zustande in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergiefsen, die mit ungefähr der Hälfte an Wasser vermischt worden ist. Man dampft unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel so lange ab, bis die Schwefelsäure sich stark zu verflüchtigen anfängt. Die Operation darf aber nicht unterbrochen werden; denn wenn das Ungelöste sich gesenkt hat, und man fängt von Neuem an zu erhitzen, so kann dadurch ein plötzliches Spritzen, ungeachtet des Umrührens, entstehen. Auch ist anzurathen, keine zu kleine Platinschale zu wählen, und beim Abdampfen ein Schutzblech zu benutzen.

Nach dem vollständigen Erkalten wird Wasser hinzugefügt, und zwar mit einem Male ziemlich viel, damit die Erhitzung beim Vermischen nicht zu bedeutend wird, weil dadurch Titansäure ausgeschieden werden könnte. Die ungelöst zurückbleibende Kieselsäure ist indessen nichts weniger als rein. Giefst man die Flüssigkeit von der Kieselsäure ab, so wird man sogleich bemerken, dass dieselbe mit einem gelblichen Pulver gemengt ist, das sich deutlich durch die Schwere und die Farbe von der ganz weifsen Kieselsäure unterscheidet. Aber wenn man die Behandlung mit Schwefelsäure wiederholt, so bemerkt man, dass die Menge des gelben Pulvers sich vermindert, indessen erst nach öfterer Wiederholung der Behandlung erscheint, nach Verdünnung der erkalteten Masse mit Wasser, die zurückbleibende Kieselsäure vollkommen weifs. Um hierbei nicht zu viel freie Schwefelsäure in die Auflösung zu bringen, dampft man bei jeder Wiederholung der Behandlung den allergröfsten Theil derselben ab.

Behandelt man nach der quantitativen Bestimmung der Kieselsäure diese mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so hinterlässt sie indessen immer noch einen nicht unbedeutenden Rückstand, der aber weit geringer ist, als der, welcher aus der Kieselsäure nach der Behandlung des Silicats mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure vermittelst einer Auflösung von kohlensaurem Natron erhalten wird.

Weit besser zersetzt man die titansäurehaltigen Silicate, namentlich den Titanit, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak. Man übergiefst zu dem Ende das sehr fein gepulverte Silicat mit concentrirter Schwefelsäure in einer ziemlich geräumigen Platinschale, und setzt vorsichtig nach und nach so viel concentrirtes Ammoniak hinzu, dass das Ganze noch sehr

stark sauer bleibt. Besser ist es, die concentrirte Schwefelsäure mit dem Ammoniak vorher in einem andern Gefäfse zu mengen, damit durch die heftige Erhitzung beim Vermischen in der Platinschale nichts vom Steinpulver durch Spritzen verloren gehe. Unter beständigem Umrühren mit einem Platinspatel dampft man ab, bis das saure schwefelsaure Ammoniak anfängt zu schmelzen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis der Boden der Platinschale sehr schwach roth glüht, und das Ammoniaksalz zersetzt worden ist. Dann fügt man nach dem Erkalten concentrirte Schwefelsäure hinzu, die mit sehr wenigem Wasser vermischt worden ist, und erhitzt unter Umrühren von Neuem so lange, bis die Schwefelsäure sich stark zu verflüchtigen anfängt. Nach dem vollständigen Erkalten setzt man Wasser hinzu. Die Kieselsäure ist so durch eine einzige Operation von der Titansäure und der Kalkerde getrennt, und weit reiner abgeschieden, als durch Behandlung des Silicats mit blofser concentrirter Schwefelsäure, weil das saure schwefelsaure Ammoniak bei einer erhöhteren Temperatur auf das Silicat einwirken kann als die Schwefelsäure.

Die Kieselsäure wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie muss lange ausgewaschen werden, um sie von aller schwerlöslichen schwefelsauren Kalkerde zu befreien. In der filtrirten Flüssigkeit ist die ganze Menge der Titansäure und der Kalkerde, gewöhnlich auch etwas Eisenoxyd enthalten. Man trennt diese nach Methoden, die im Vorhergehenden erörtert worden sind (S. 324). Am besten ist es, durch längeres Kochen die Titansäure vollständig aus der schwefelsauren Auflösung zu fällen. Die gefällte Titansäure enthält die ganze Menge des im Minerale enthaltenen Eisens als Eisenoxyd; die Trennung beider geschieht dann durch Weinsteinsäure und Schwefelammonium, nachdem man die Fällung durch vorheriges Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser aufgelöst hat.

Zur quantitativen Trennung der Kieselsäure von der Titansäure darf man sich nicht des zweifach-schwefelsauren Kali's bedienen. Denn wenn man beide mit dem Salze in einem Platintiegel schmelzt, oder wenn man fein gepulverten Titanit auf diese Weise behandelt, so findet zwar eine vollkommene Trennung statt, und behandelt man die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit kaltem Wasser, so löst sich zwar die ganze Menge

der Titansäure und die der vorhandenen Basen vollkommen auf, und die Kieselsäure scheidet sich vollkommen ab, aber sie ist, wie schon oben, S. 656, bemerkt worden, durchs Waschen mit Wasser nicht vollkommen vom schwefelsauren Kali zu befreien, und ihr Gewicht ist weit bedeutender, als das in der Verbindung wirklich enthaltene.

Leichter noch als durch Behandlung mit Schwefelsäure oder mit saurem schwefelsauren Ammoniak gelingt die Zersetzung des Titanits, oder die einer Verbindung von Kieselsäure mit Titansäure überhaupt vermittelst Fluorwasserstoffsäure, wodurch aber freilich nicht alle Bestandtheile unmittelbar erhalten werden können, sondern die Kieselsäure nur durch den Verlust bestimmt wird. Man bewirkt die Zerlegung der fein gepulverten Verbindung so, wie dies auch bei anderen Silicaten geschieht (S. 647). Der Titanit wird unter bedeutender Erwärmung durch die Säure zersetzt. Die zersetzte Masse wird nachher mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und nachdem der Fluorkiesel ganz, und die freie Schwefelsäure fast gänzlich verjagt worden sind, fügt man noch einmal concentrirte Schwefelsäure hinzu, die mit etwas Wasser verdünnt worden ist, und erhitzt, bis dass die Säure anfängt sich wiederum zu verflüchtigen. Durch Hinzufügung einer hinreichenden Menge von Wasser löst sich dann gewöhnlich Alles auf, bis auf einen unbedeutenden Rückstand, der nur ungefähr ein Procent von der angewandten Verbindung beträgt, und zur Hälfte aus Kieselsäure, zur Hälfte aus eisenhaltiger Titansäure besteht, die man leicht durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak von einander trennen kann.

Die Methoden, welche man früher anwandte, um die Titansäure von der Kieselsäure zu trennen, waren nur unvollkommen und konnten nicht so genaue Resultate geben, wie die beschriebenen. Man schmelzte das titansäurehaltige Silicat mit kohlensaurem Alkali zusammen, und behandelte die geschmolzene Masse mit Wasser. Es wird dadurch kieselsaures Alkali aufgelöst, aber ungelöst bleibt titansaures Alkali mit mehr oder weniger Kieselsäure. Das Ganze wurde in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übersättigt, wodurch sich gewöhnlich Alles auflöste. Es bleibt zwar öfters ein unlöslicher Rückstand, der sich aber, wenn die Flüssigkeit abgegossen ist, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Blieben einige Flocken von Kieselsäure ungelöst, so wurden diese abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, ihrem Gewichte nach bestimmt, und für Kieselsäure

gerechnet. Die Auflösung wurde darauf mit Ammoniak übersättigt, wodurch eine Verbindung von Kieselsäure und von Titansäure niedergeschlagen wurde, welche die ganze Menge der Titansäure enthielt, die in der zur Untersuchung angewandten Substanz enthalten war. In der abfiltrirten Flüssigkeit blieb dann noch eine sehr geringe Menge von Kieselsäure, wenn sonst keine Base in der Verbindung enthalten war, die durch Ammoniak nicht gefällt wird. War eine solche Base nicht darin, so brauchte der Niederschlag nach dem Filtriren nicht ausgewaschen zu werden; im entgegengesetzten Falle, wenn z. B. Kalkerde vorhanden war, so musste das vollständige Auswaschen der voluminösen Fällung durch kaltes Wasser geschehen. In dieser Flüssigkeit bestimmte man die geringe Menge von Kieselsäure und die etwa aufgelösten Basen nach bekannten Methoden. — Der voluminöse Niederschlag, aus Titansäure und Kieselsäure bestehend, wurde, entweder bei höchst gelinder Wärme (bei einer Temperatur von 30 bis 40° C.) oder besser bei der gewöhnlichen Temperatur über Schwefelsäure getrocknet. Nach dem Trocknen behandelte man ihn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, durch welche die Titansäure aufgelöst wird, und die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Es durfte dies aber nur bei gewöhnlicher Temperatur geschehen; auch musste die ungelöste Kieselsäure mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Auch musste die concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht sehr lange mit dem Niederschlage in Berührung gelassen werden, weil eine Auflösung von Titansäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oft nach einigen Tagen durch Ausscheidung von Titansäure etwas milchicht wird. Die Auflösung der Titansäure wurde mit Wasser verdünnt und durch Ammoniak gefällt. Dieser Niederschlag konnte mit heifsem Wasser ausgewaschen werden.

Diese Methode gab annähernd richtige Resultate, aber nur wenn sehr viel Vorsicht angewandt und verhindert wurde, dass Titansäure aus ihren Auflösungen sich abschied. Man musste deshalb das mit kohlensaurem Alkali geglühte Silicat kalt mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure behandeln, und die durch Ammoniak erzeugte Fällung der Kieselsäure und Titansäure mit kaltem Wasser auswaschen, weil durch Anwendung einer höheren Temperatur oder von warmem Wasser etwas Titansäure von der in Säuren unlöslichen oder schwerlöslichen Modification ausgeschieden werden könnte (Thl. I, S. 280).

Fuchs (Ann. der Chem. und Pharmac., Bd. 46, S. 319) hat

die Analyse des Titanits nach einer sehr sinnreichen Methode ausgeführt. Da ihm die Zersetzung des Minerals vermittelst Chlorwasserstoffsäure nicht genügte, so schmelzte er das Mineral in fein gepulvertem Zustande mit der dreifachen Menge Kali (Kalihydrat), und kochte, um das überschüssige Kali wegzunehmen, die geglühte Masse mit Wasser aus, worin sich ein kleiner Theil von Kieselsäure aufgelöst hatte, welche auf die gewöhnliche Weise abgeschieden und mit der später erhaltenen vereinigt wurde. Der Rückstand wurde in einem kleinen Glaskolben mit ziemlich concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, worin er sich mit Brausen und unter Erwärmung auflöste. Der Kolben wurde hierauf bis an den Hals mit Chlorwasserstoffsäure angefüllt, bis auf ungefähr 40° R. erwärmt, und nachdem vier Kupferstreifen, deren Gewicht genau bestimmt war und welche vom Boden bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reichten, hineingebracht waren, mit einem mit Wachs getränkten Korkstöpsel genau verschlossen und einer Temperatur von 20° bis 40° R. ausgesetzt. Die Kieselsäure schied sich bald gallertartig aus, und erfüllte anfangs den ganzen Raum, später, nachdem das Ganze öfters stark geschüttelt worden war, nahm das Volumen um die Hälfte ab. Die Flüssigkeit fing schon nach wenigen Stunden an sich violblau zu färben, und am dritten Tage war die Farbe so gesättigt, dass man den Process vielleicht hätte für beendigt halten können; es wurde jedoch der Sicherheit wegen der Kolben noch drei Tage hindurch uneröffnet an dem warmen Orte stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit, während welcher an der Intensität der Farbe keine Zunahme mehr wahrzunehmen war, wurde Alles aus dem Kolben in eine Schale gebracht, das Kupfer herausgenommen, sorgfältig abgewaschen, gut getrocknet, und durch Wägen der Verlust, den es erlitten, bestimmt. Die Flüssigkeit wurde darauf sogleich filtrirt, und die ausgeschiedene Kieselsäure mit heifsem Wasser ausgewaschen. Da sie, nachdem sie schon völlig ausgewaschen war, noch eine röthliche Farbe hatte, so wurde sie zuletzt noch mit sehr verdünnter Salpetersäure ausgesüfst, welche noch etwas Kupfer daraus auflöste. Die Kieselsäure war nach dem Glühen rein weifs und löste sich vollständig in Kalilauge auf.

Die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit, welche inzwischen eine rothe Farbe angenommen hatte, wurde nebst dem ersten Auswaschwasser zur Trockniss abgedampft, wodurch sich das in Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titanoxyd in Titansäure

verwandelte. Die erhaltene Salzmasse wurde mit Wasser und Ammoniak behandelt, und die ungelöste Titansäure schnell filtrirt. Sie enthielt noch Spuren von Kupfer und Manganoxyd. Aus der ammoniakalischen Lösung, welche Kalkerde und Kupferoxyd enthielt, wurde erstere durch oxalsaures Ammoniak gefällt.

Die Menge der erhaltenen Titansäure entsprach dem Gewichtsverluste des Kupfers, wenn angenommen wurde, dass das in Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Titanoxyd die Zusammensetzung $\ddot{\overline{\text{T}}}\text{i}$ hatte.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Titansäure als unwesentlicher Bestandtheil in sehr geringer Menge sich in sehr vielen in der Natur vorkommenden Silicaten findet. Damit der geringe Gehalt der Titansäure sich nicht der Wahrnehmung entziehe, muss man mit Aufmerksamkeit die bei der Untersuchung eines Silicats erhaltenen Bestandtheile prüfen.

Wenn man die Silicate auf die gewöhnliche Weise entweder durch Chlorwasserstoffsäure oder durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali zerlegt, und die Kieselsäure in beiden Fällen durch Abdampfen der chlorwasserstoffsauren Flüssigkeiten erhalten hat, so ist, wenn das Abdunsten bei sehr geringer Hitze, und namentlich im Wasserbade stattgefunden, und man sodann die trockene Masse mit nicht zu wenig Chlorwasserstoffsäure befeuchtet hat, selten die Titansäure in der Kieselsäure, sondern fast immer in der davon getrennten chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit. Sie fällt mit Thonerde und Eisenoxyd nieder, wenn diese gemeinschaftlich durch Ammoniak gefällt werden. War dieser Niederschlag geglüht, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden, so bleibt der gröfste Theil der Titansäure ungelöst. Wenn sie filtrirt wird, so geht das Waschwasser gewöhnlich milchicht durchs Filtrum, weshalb dann mit dem Waschen aufgehört werden muss. Man erhält sie auf diese Weise nicht rein, sondern vorzüglich durch Eisenoxyd verunreinigt; man kann aber, nachdem man ihr Gewicht bestimmt hat, sich durchs Löthrohr überzeugen, dass sie wesentlich nur aus Titansäure besteht. Hatte man den durch Ammoniak entstandenen Niederschlag nicht geglüht, sondern Eisenoxyd und Thonerde durch Kalihydrat getrennt, so ist Titansäure in beiden Basen, besonders aber im Eisenoxyd. Wenn die Menge etwas bedeutend ist, so muss eine quantitative Trennung vorgenommen werden (S. 319); oft ist aber nur eine Spur von Titansäure vorhanden,

die nur hinreichend ist, um eine Löthrohrprobe damit anzustellen, aber nicht um sie quantitativ zu bestimmen.

Wenn die abgeschiedene Kieselsäure titansäurehaltig ist, so ist es am besten, sie in Fluorwasserstoffsäure aufzulösen, dann Schwefelsäure hinzuzufügen, abzudampfen, und den Rückstand, der aus Titansäure besteht, zu glühen, wobei man etwas kohlensaures Ammoniak anwenden muss, um sicher alle Schwefelsäure zu entfernen. Man kann aber auch erst die Kieselsäure in einer Auflösung von kohlensaurem Natron auflösen; der unlösliche Rückstand besteht dann aus Titansäure, die aber noch sehr viel Kieselsäure enthält. Diesen behandelt man auf die angeführte Weise mit Fluorwasserstoffsäure.

In Ermangelung der Fluorwasserstoffsäure behandelt man die Kieselsäure, oder besser den in kohlensaurem Natron unlöslichen Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure.

Trennung des Zinnoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Zinnoxyd ist noch nicht als ein wesentlicher Bestandtheil in Silicaten gefunden worden, wohl aber hat es sich als unwesentlicher Bestandtheil in sehr geringer Menge in sehr vielen kieselsäurehaltigen Verbindungen vorgefunden. Berzelius hat zuerst auf die Anwesenheit sehr kleiner Mengen Zinnoxyd in Silicaten aufmerksam gemacht. Es ist schon oben, S. 624, angeführt worden, dass dies Oxyd häufig gemeinschaftlich mit sehr kleinen Mengen von Bleioxyd und von Kupferoxyd vorkommt, und dort ist auch erwähnt, wie man diese Oxyde von einander trennen könne.

Trennung des Kupferoxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Enthält eine kieselsäurehaltige Verbindung Kupferoxyd in gröfserer oder geringerer Menge, so fällt man dies aus der von der Kieselsäure getrennten sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas. Wenn die Menge des Kupferoxyds nur gering ist, wie z. B. in dem kupferhaltigen Vesuvian von Norwegen, so kann dieselbe leicht übersehen werden, wenn man sie nicht unmittelbar nach Abscheidung der Kieselsäure als Schwefelkupfer abscheidet.

Trennung des Bleioxyds in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — In den in der Natur vorkommenden Silicaten finden sich, wie schon mehrmals erwähnt ist, sehr häufig Spuren von Bleioxyd, und es ist auch angeführt worden, wie diese am besten abgeschieden werden können. Bei so kleinen

Mengen von Bleioxyd hat man nicht zu befürchten, dass die aus einer chlorwasserstoffsauren Flüssigkeit abgeschiedene Kieselsäure Chlorblei enthalte.

Wenn hingegen in einer kieselsauren Verbindung, z. B. in einem künstlichen Silicate, sehr viel Bleioxyd enthalten ist, so würde nach der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure das Chlorblei schwer und nur durch langes Auswaschen von der Kieselsäure getrennt werden können. Es ist daher weit zweckmäfsiger, das Silicat in gepulvertem Zustande mit Salpetersäure, statt mit Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, und nach Abscheidung der Kieselsäure das aufgelöste Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei zu fällen.

Ist aber das Silicat durch Salpetersäure auch in sehr fein gepulvertem Zustande schwer oder gar nicht zu zersetzen, so wird dasselbe durchs Glühen mit kohlensaurem Alkali zerlegt. Dies muss in einem Platintiegel geschehen, und man muss dabei eine zu starke und zu anhaltende Hitze, so wie besonders die Einmengung von Kohle oder organischen Stoffen vermeiden, damit nicht etwas Bleioxyd reducirt und der Platintiegel verdorben werde. Die geglühte Masse wird nach dem Aufweichen in Wasser, mit Salpetersäure behandelt.

Besser thut man aber, da doch leicht bei dieser Behandlung der Platintiegel verdorben werden könnte, das fein gepulverte Silicat mit Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale zu behandeln. Man verfährt hierbei ganz nach der S. 647 beschriebenen Methode. Wenn man aber die Kieselsäure als Fluorkiesel durch Schwefelsäure entfernt hat, so ist in dem Rückstande das Bleioxyd im schwefelsauren Zustande. Man befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht das schwefelsaure Bleioxyd von den anderen schwefelsauren Basen aus, was besonders unbequem ist, wenn viel schwefelsaure Kalkerde zugleich im Rückstande enthalten war. Da das schwefelsaure Bleioxyd nicht volllkommen unlöslich in Wasser ist, so kann es nicht ganz vollkommen ausgesüfst werden. In der filtrirten Lösung fällt man zuerst das Bleioxyd vom aufgelösten schwefelsauren Salze durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelblei und bestimmt dann die übrigen Basen.

Bestimmung der Mengen von Eisenoxydul und von Eisenoxyd, wenn beide zusammen in kieselsauren Verbindungen vorkommen. — Es ist schon oben,

S. 130, erwähnt worden, dass es nicht gut möglich ist, die Mengen von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer solchen Substanz zu bestimmen, wenn sie sich durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzen, sondern nur durch Behandlung mit kohlensaurem Alkali, oder durch Kalihydrat sich zerlegen lässt. — Forchhammer hat diese Silicate, um die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens auch selbst quantitativ zu bestimmen, im feingeschlämmten Zustande in einer Platinretorte mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, Schwefelsäure und etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt und das Ganze eine Viertelstunde hindurch gekocht. Nach Austreibung des Fluorkiesels und der freien Fluorwasserstoffsäure brachte er die Flüssigkeit schnell in einen Kolben, und konnte nun auf die weiter unten zu beschreibende Weise das Eisenoxydul durch Goldchloridauflösung und auch in einer anderen Menge das Eisenoxyd bestimmen. Diese Methode giebt jedoch nicht ganz sichere Resultate; sie kann aber wohl bisweilen mit Vortheil angewendet werden, wenn man sich blofs qualitativ von der Gegenwart der beiden Oxydationsstufen des Eisens überzeugen will; nur ist hierbei zu bemerken, dass im Allgemeinen die Silicate, welche der Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure sehr widerstehen, auch schwer und langsam von Fluorwasserstoffsäure angegriffen werden.

Befinden sich indessen beide Oxyde des Eisens in einer kieselsäurehaltigen Verbindung, die sich durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzen lässt, wie z. B. der in der Natur vorkommende Ilvait eine solche Verbindung ist, so bestimmt man die Menge der Oxyde auf folgende Weise: Ein Theil der fein gepulverten Verbindung wird in einer Flasche, die luftdicht verschlossen werden kann, so mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wie es S. 127 gezeigt worden ist. Wenn die Verbindung beim Ausschluss der Luft vollständig zersetzt worden ist, und sich bis auf die ausgeschiedene Kieselsäure Alles aufgelöst hat, wird zu der Auflösung Schwefelwasserstoffwasser gesetzt. Nach einigen Tagen, wenn sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man die Mengung der Kieselsäure und des Schwefels ab, und süfst sie aus. Man lässt sie dann vollständig trocknen, und behandelt sie darauf vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, wodurch der Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt wird. Die Kieselsäure filtrirt man ab, und fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch eine Auflösung von Chlorbaryum. Es ist nöthig,

die Kieselsäure, ehe man ihr Gewicht bestimmt, noch zum zweiten Male mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, um zu sehen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Aus der Menge der schwefelsauren Baryterde berechnet man die Menge des gefällten Schwefels, und hieraus wieder die Menge des Eisenoxyds, das in der Verbindung enthalten war und zu Oxydul reducirt worden ist. In der Flüssigkeit, welche man von dem Gemenge der Kieselsäure und des Schwefels abfiltrirt hat, wird darauf das aufgelöste Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt; man fällt dasselbe, und aus dem Gewicht desselben wird der ganze Gehalt an Eisen berechnet. Hierauf bestimmt man die Menge der anderen Bestandtheile, welche sonst noch durch Chlorwasserstoffsäure mit aufgelöst worden sind.

Anstatt durch Schwefelwasserstoffwasser die Menge des Oxyds in dem zersetzten Mineral zu bestimmen, kann man dies eben so gut auch durch kohlensaure Baryterde, durch Kupferblech oder durch Silberpulver bewirken (S. 125). Aber immer muss dies vor der Bestimmung der Kieselsäure stattfinden, damit bei der Abscheidung derselben sich nicht in der Auflösung Eisenoxydul zu Oxyd oxydire. Die Kieselsäure bestimmt man später.

Will man auch die Menge des in der Substanz enthaltenen Eisenoxyduls finden, und die Menge desselben nicht auf die Weise berechnen, dass man bloſs die ganze Quantität des Eisens und die des Oxyds bestimmt, woraus sich die des Oxyduls ergiebt, so muss ein anderer Theil der Substanz mit denselben Vorsichtsmaſsregeln beim Ausschluss der Luft durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und dann eine Auflösung von Natriumgoldchlorid hinzugefügt werden. Nach Verlauf von einigen Tagen filtrirt man den ungelösten Rückstand, der aus einer Mengung von Kieselsäure und Gold besteht, ab, und süſst ihn aus; hierauf wird er getrocknet, geglüht und gewogen. Wenn dies geschehen ist, behandelt man die Mengung mit schwachem Königswasser, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Man kann die Menge des Goldes, die sich neben der Kieselsäure befand und aufgelöst worden ist, entweder durch den Verlust bestimmen, oder auch aus der Auflösung fällen. Aus der Menge des Goldes berechnet man den Gehalt an Eisenoxydul in der zur Untersuchung angewandten Substanz (S. 129).

T r e n n u n g d e r Z i r c o n e r d e i n k i e s e l s a u r e n V e r b i n d u n g e n. — Diese Trennung hat groſse Schwierigkei-

ten. In der in der Natur vorkommenden Verbindung der Kieselsäure mit der Zirconerde, welche man Zircon oder Hyacinth nennt, sind beide Substanzen so innig mit einander verbunden, dass Berzelius dieselbe früher durch Behandlung mit Kalihydrat nach der Seite 653 angegebenen Methode zerlegte. Die geglühte Masse wurde auf die bekannte Weise durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, das Ganze bis zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse mit starker Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und dann, nach Zusatz von Wasser, die Kieselsäure abfiltrirt. Diese enthielt häufig, auch wenn man bei der Untersuchung sehr vorsichtig gewesen war, nicht ganz unbedeutende Mengen von unzersetzter Verbindung. Nach dem Trocknen wurde sie ihrem Gewichte nach bestimmt. Sie wurde darauf in einem Platingefäfs mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergossen, welche die Kieselsäure auflöste und die unzersetzte Verbindung ungelöst zurückliefs, deren Menge bestimmt und von der Kieselsäure abgezogen wurde. In der Auflösung der Kieselsäure in Fluorwasserstoffsäure konnte auch etwas Zirconerde aufgelöst enthalten sein. Man versetzte sie daher mit Schwefelsäure, und verdampfte die Auflösung bis zur Verjagung aller Kieselfluorwasserstoffsäure. Der Rückstand wurde darauf in Wasser gelöst, und aus der Auflösung die Zirconerde durch Ammoniak gefällt. Man bestimmte das Gewicht derselben, und zog es ebenfalls von dem der Kieselsäure ab, wodurch sich der wahre Gehalt derselben ergab. Dieser Gehalt von Zirconerde rührte davon her, dass nach dem Eintrocknen der mit Chlorwasserstoffsäure behandelten geglühten Masse ein Theil der Zirconerde, welcher seine Säure verloren hatte, nicht wieder von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde. — Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wurde vermittelst Ammoniak die Zirconerde gefällt. Nach dem Glühen und Wägen konnte sie nur durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure aufgelöst werden, wobei, nach Verdünnung mit Wasser, eine kleine Menge von Kieselsäure ungelöst zurückblieb; diese wurde filtrirt, ihr Gewicht bestimmt und von der Zirconerde abgezogen.

Enthielt die Zirconerde noch Eisenoxydul, so wurde dies auf die, S. 111, angeführte Weise von ihr getrennt.

Diese umständliche Methode der Trennung der Kieselsäure von der Zirconerde ist aber in der That nicht nöthig auszuführen. Denn der Zircon lässt sich wirklich vollständig zerlegen, wenn man denselben in sehr fein geschlämmtem Zustande mit

dem Vierfachen seines Gewichts an kohlensaurem Natron in einem Platintiegel zusammenschmelzt. Die Zersetzung ist eine ganz vollständige, wenn man ein sehr gutes Kohlenfeuer angewandt und die Hitze etwas stärker und anhaltender hat wirken lassen, als man sie sonst bei der Zersetzung der Silicate durch kohlensaures Alkali anzuwenden braucht; aber dessen ungeachtet bieten sich bei der ferneren Trennung der Bestandtheile bedeutende Schwierigkeiten dar. Wenn man, nach Scheerer, die geschmolzene Masse nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, so löst dieses kieselsaures Natron auf, während Zirconerde-Natron als ein unlösliches weifses, schweres, sandartiges Pulver zurückbleibt, welches man leicht für unzersetztes Zirconpulver halten kann, und das auch wohl zu der Meinung Veranlassung gegeben hat, dass der Zircon nicht durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zerlegt werden könne. Sind zugleich im Zircon noch Eisenoxyd, Manganoxyd oder andere in kohlensaurem Alkali unlösliche Basen vorhanden, so bleiben diese beim Umrühren in der Flüssigkeit suspendirt. Man kann sie gut durchs Schlämmen, das man einige Male wiederholen kann, vom Zirconerde-Natron trennen. Dieses wird dann auf dem Filtrum ausgewaschen, aber nicht zu lange, weil durch zu vieles Wasser dem Zirconerde-Natron Alkali entzogen wird, und dann Zirconerde von einer in Säuren nicht gut löslichen Modification zurücklässt. Wird das Zirconerde-Natron mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so schwillt die Masse unter Erhitzung auf, ohne dass dabei Kohlensäure sich entwickelt. Fügt man dann nach dem Erkalten Wasser hinzu, so erhält man eine vollkommen klare Auflösung, aus welcher man durch Fällung vermittelst Ammoniak und Auswaschen völlig reines, schneeweifses Zirconerdehydrat erhält. — Aus der Auflösung des kieselsauren Natrons erhält man die Kieselsäure durch Uebersättigung vermittelst Chlorwasserstoffsäure und Abdampfen bis zur Trockniss. Befeuchtet man die trockene Masse, so trennt man von der Kieselsäure das Eisenoxyd, und auch wohl noch die Zirconerde.

Die erhaltene Kieselsäure muss wohl auf Zirconerde vermittelst Fluorwasserstoffsäure, und die Zirconerde auf Kieselsäure durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf die oben angeführte Weise geprüft werden.

Nach Gibbs (Pogg. Ann. Bd. 71, S. 559) ist indessen das nach der beschriebenen Methode erhaltene Zirconerde-Natron eine Verbindung von Kieselsäure, Zirconerde und Natron, wel-

che noch 24,76 Procent Kieselsäure enthält. Wird die Verbindung mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen, so gelatinirt sie nach einigen Stunden wie ein Zeolith. Wenn man das Ganze abdampft und die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise scheidet, so erhält man indessen eine Kieselsäure, die noch 30,15 Proc. Zirconerde enthält, welche man auf die Weise trennen kann, dass man die unreine Kieselsäure mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure übergiefst, damit erwärmt, dann Schwefelsäure hinzufügt, und so stark erhitzt, dass die Schwefelsäure sich zu verflüchtigen anfängt. Nach Hinzufügung von Wasser bleibt noch etwas Kieselsäure oder vielleicht unzersetzter Zircon ungelöst, während die Zirconerde sich auflöst, und durch Ammoniak gefällt werden kann.

Fellenberg empfiehlt zur Zersetzung des Zircons denselben in fein geschlämmtem Zustande mit zweifach-schwefelsaurem Kali zu schmelzen, und dann zur schmelzenden Masse nach und nach 1½ bis 3 Mal so viel, als das Gewicht des angewandten Zircons beträgt, wasserfreies Pulver von Fluornatrium in kleinen Mengen hinzuzufügen, bis sich beim Umrühren mit einem Platinspatel kein Fluorkieselgas mehr entwickelt. — Diese Methode der Zersetzung scheint, auch wenn sie gut gelingen sollte, vor der der Zerlegung durch kohlensaures Kali keine Vorzüge zu besitzen.

Es ist noch nicht versucht worden, den Zircon in fein geschlämmtem Zustande, oder die Trennung der Zirconerde von der Kieselsäure überhaupt durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder vielmehr durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak auf die Weise zu bewirken, wie man die Trennung der Titansäure von der Kieselsäure und die Zerlegung des Titanits bewerkstelligen kann (S. 692).

In der Verbindung der Zirconerde mit der Kieselsäure, welche man Eudialith nennt, und die noch aufserdem (nach Svanberg) Ceroxyd und dessen Begleiter, und noch zwei andere Oxyde oder Erden, wovon die eine der Yttererde ähnelt, ferner Kalkerde, Eisenoxydul, Manganoxydul und Natron (nebst einer geringen Menge von Kali) enthält, von welchem wahrscheinlich ein Theil als Chlornatrium darin enthalten ist, trennt man nach Zersetzung der Substanz durch Chlorwasserstoffsäure die Kieselsäure auf die gewöhnliche Weise. Aber obgleich diese Kieselsäure sich in gallertartigem Zustande abscheidet, so hinterlässt sie, nach Rammelsberg (Pogg. Ann.

Bd. 63, S. 142), beim Kochen mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron einen sehr bedeutenden Rückstand, der über 21 Proc. Zirconerde enthält, und wesentlich für eine Verbindung von $\ddot{Z}r\,\dddot{S}i^3$ angesehen werden kann. Es ist am besten, die ausgeschiedene Kieselsäure entweder durch Fluorwasserstoffsäure oder durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure von der Zirconerde zu trennen. Die Analyse des Eudialyts ist aber ein Beispiel, dass man auch bei den Silicaten, die sich leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen lassen, und bei denen die Kieselsäure sich im vollkommen gallertartigen Zustande abscheidet, diese dennoch einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen muss. — Den Gehalt an Chlormetall, der übrigens kein beständiger zu sein scheint, bestimmt man in einer anderen Menge der Verbindung, welche zu diesem Zweck vermittelst Salpetersäure zerlegt werden muss.

Trennung des Ceroxyduls und der Yttererde in kieselsauren Verbindungen. — Die meisten von den in der Natur vorkommenden Silicaten des Ceroxyds und der Yttererde sind im ungeglühten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbar, und die Kieselsäure wird durch diese Säure im gallertartigen Zustande ausgeschieden. Bisweilen aber gelatiniren diese Verbindungen auch im sehr fein gepulverten Zustande selbst durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure nicht eher, als bis das Ganze, obgleich sehr wenig und sehr mäfsig, erwärmt wird. Die ausgeschiedene Kieselsäure muss sorgfältig auf ihre Reinheit untersucht werden, da sie oft mehr fremde Bestandtheile enthält, als die Kieselsäure aus anderen durch Säuren leicht zersetzbaren Silicaten.

Manche dieser Silicate lassen sich durch Säuren nur unvollkommen zerlegen, und auch die durch Säuren leicht zersetzbaren verlieren diese Eigenschaft durchs Glühen, wobei gewöhnlich eine Lichterscheinung stattfindet. Sie müssen dann durch Glühen mit kohlensaurem Alkali auf die gewöhnliche Weise zersetzt werden, worauf dann die geglühte Masse mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, und die Kieselsäure nach bekannten Methoden abgeschieden wird. Diese ist, nach Scheerer, stets röthlich gefärbt, so dass man glauben sollte, sie enthalte Eisenoxyd. Sie wird aber durchs Befeuchten mit Schwefelammonium nicht schwarz, und verliert auch ihre röthliche Farbe nicht durch lange fortgesetzte Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure. Wenn man sie mehrmals mit kohlensaurem Natron zusammenschmelzt, und

das entstandene kieselsaure Natron in Wasser auflöst, so bleibt eine geringe Menge eines rothen Pulvers ungelöst zurück, welches der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Salpetersäure widersteht, und sich vor dem Löthrohr wie Cer verhält. Durchs Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird es aber weifs, und es bleibt Kieselsäure ungelöst. Das rothe Pulver besteht aus Kieselsäure und Ceroxyd (oder vielleicht auch aus Lanthanoxyd), die sich unter gewissen Umständen sehr innig verbinden können.

Trennung der Thorerde in kieselsauren Verbindungen. — Der Thorit wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch erst bei einer gelinden Erwärmung. Die im Wasserbade abgedampfte Masse giebt eine Kieselsäure, die bei der Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron einen unlöslichen Rückstand hinterlässt, der gegen 7 Procent von der Kieselsäure enthält. Er besteht hauptsächlich aus Kieselsäure, ist aber nicht näher untersucht worden.

Trennung der Beryllerde in kieselsauren Verbindungen. — Die Beryllerde bildet bei der Zersetzung einiger kieselsäurehaltiger Substanzen vermittelst kohlensauren Alkali's mit einigen Metalloxyden Verbindungen, die der Zersetzung vermittelst Chlorwasserstoffsäure widerstehen, nach der Behandlung der mit kohlensaurem Alkali geglühten Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, mit der Kieselsäure gemeinschaftlich zurückbleiben, dann durch Schlämmen von der Kieselsäure leicht getrennt, und durchs Schmelzen mit zweifachschwefelsaurem Kali oder durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt werden können.

Trennung der kieselsauren Verbindungen von einander, wenn sie gemengt vorkommen. Analyse der Gebirgsarten und der erdigen Meteorsteine. — Die Silicate, welche wir auf der Oberfläche unseres Erdkörpers finden, sind gröfstentheils mit einander zu mehr oder weniger grobkörnigen oder feinkörnigen Massen gemengt, und bilden die verschiedenen Gebirgsarten. Einige von ihnen, wie z. B. einige Arten des Granits sind so grobkörnig, dass man ohne grofse Mühe die Gemengtheile von einander mechanisch trennen und einzeln untersuchen kann, andere hingegen sind so feinkörnig, dass man selbst mit bewaffnetem Auge die Gemengtheile nicht richtig erkennen kann, so dass es also ganz unmöglich ist, sie auch nur auf eine unvollkommene Weise von einander me-

chanisch zu sondern. Von dieser Art sind die verschiedenen Arten des Thonschiefers, die Phonolithe u. s. w. Bei anderen kann man wohl die Gemengtheile mit ziemlicher Sicherheit erkennen, und eine mechanische Sonderung derselben ist zwar öfters, wenn auch unvollständig möglich, oft aber auch ganz unmöglich.

Wenn in einer Gebirgsart die verschiedenen Silicate, die gemengt darin enthalten sind, selbst nicht mit bewaffnetem Auge mit Sicherheit erkannt werden können, so kann auch die chemische Analyse der ganzen Gebirgsart nur in seltenen Fällen, gewöhnlich aber gar nicht Aufschluss über die Gemengtheile derselben verschaffen. Da aber die in der Gebirgsmasse gemengten Silicate ein verschiedenes chemisches Verhalten gegen Reagentien, namentlich gegen Säuren zeigen, so ist es möglich, die durch Säuren leicht zersetzbaren, von den durch Säuren schwer oder nicht zersetzbaren zu sondern und beide einzeln zu untersuchen. Hierdurch wird es in vielen Fällen möglich, vermöge der gefundenen Zusammensetzung, die in der Gebirgsmasse gemengten Silicate zu bestimmen.

Diesen Weg hat zuerst Chr. Gmelin bei der Analyse einiger Gebirgsarten, deren Gemengtheile man nicht deutlich unterscheiden kann, des Phonoliths und der Basalte, und Berzelius bei der Analyse der Meteorsteine, die wie Gebirgsmassen betrachtet werden müssen, eingeschlagen.

Die Analyse der Gebirgsarten geschieht hiernach auf folgende Weise: Die Bergart wird so fein wie möglich trocken gepulvert, dann in einem Achatmörser in kleinen Antheilen trocken äufserst fein gerieben, und dann getrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert. Es ist sehr bemerkenswerth, dass sehr viele dieser Gebirgsarten, deren Ursprung man gewöhnlich für einen vulkanischen hält, und die in einem geschmolzenen Zustande gewesen sein müssen, Wasser enthalten, das sie wahrscheinlich durch die lange Einwirkung einer feuchten Atmosphäre aufgenommen haben. Dies Wasser entweicht oft nicht bei 100° C., selbst nicht bei 120° C., und kann erst bei höherer Temperatur ausgetrieben werden, die oft bis zur Rothgluth gesteigert werden muss. Diesen Wassergehalt bestimmt man durch den Glühverlust in einem bedeckten Platintiegel an einem anderen Stücke der Gebirgsart.

Das getrocknete Pulver wird nach dem Wägen mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und unter öfterem Umrühren längere Zeit damit bei gelinder Hitze in Berührung gelassen. In

45*

den meisten Fällen wird dadurch ein Theil der Silicate zersetzt, und die Kieselsäure gallertartig ausgeschieden, während ein anderer Theil der Silicate der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure mehr widersteht. Man trocknet darauf das Ganze im Wasserbade ein, und befeuchtet die trockene Masse auf die gewöhnliche Weise mit Chlorwasserstoffsäure. Dann setzt man Wasser hinzu, und filtrirt das Ungelöste von dem Aufgelösten.

Ersteres besteht aus den durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzten Silicaten und aus der Kieselsäure der zersetzten. Beim Auswaschen ereignet es sich oft, dass ein Theil des feinen Pulvers der nicht zersetzten Silicate mechanisch durchs Filtrum geht; wenn man aber dem Waschwasser wenige Tropfen von Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, so verhindert man dies gewöhnlich ganz. Es ist aber immer gut, das Waschwasser nicht in demselben Becherglase zu sammeln, in welchem die filtrirte chlorwasserstoffsaure Auflösung der Basen enthalten ist.

Diese Flüssigkeit mit dem klaren Waschwasser wird nun so behandelt, wie die eines durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Silicats, von welcher die Kieselsäure geschieden ist. Man muss aber nicht versäumen, sie zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser zu versetzen; dabei wird man häufig kleine Spuren von Schwefelmetallen, namentlich von Schwefelkupfer erhalten.

Das Ungelöste wird darauf noch feucht mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gekocht, welches die abgeschiedene Kieselsäure der durch Chlorwasserstoffsäure zersetzten Silicate auflöst, ohne auf die nicht zersetzten Silicate zu wirken. Diese Behandlung mit kohlensaurem Natron muss mit einer gewissen Vorsicht geschehen, indem man immer nur geringe Mengen des Ungelösten in einer Platinschale mit der Auflösung des kohlensauren Alkali's kocht, das Aufgelöste immer heifs filtrirt, und nicht früher neue Mengen der ganz heifsen Auflösung aufs Filtrum bringt, als bis Alles von demselben abgelaufen ist, damit nicht schon auf dem Filtrum ein Theil der Kieselsäure sich abscheide. Man muss dabei immer einen grofsen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden, und mit dem Kochen fortfahren, bis die Kieselsäure vom Ungelösten vollständig getrennt ist. Zuletzt kann das Filtrum, das deshalb nicht unnützer Weise grofs sein darf, mit den darin haftenden Theilchen des Unaufgelösten ebenfalls mit kohlensaurem Natron gekocht und filtrirt werden; besser ist es aber, es nach dem Trocknen von allem daran Sitzenden zu befreien, und es auf die gewöhnliche Weise beim Zutritt der Luft zu

verbrennen, worauf der Rückstand nochmals mit kohlensaurer Natronauflösung behandelt wird. Darauf wäscht man anfangs mit heifsem Wasser aus, und sammelt ebenfalls das Waschwasser in einem anderen Glase als die zuerst durchgelaufene Flüssigkeit; zum letzten Waschwasser setzt man aber einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure, sowohl um das trübe Durchlaufen des Waschwassers zu verhindern, als auch um vollständig alles anhängende Alkali fortzunehmen.

Die filtrirte alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten die Kieselsäure gallertartig oder vielmehr flockig ausgeschieden hat, wird mit dem etwas sauren Waschwasser vorsichtig vermischt, dann mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und unter den Vorsichtsmafsregeln, die oben, S. 616 angegeben sind, bis zur Trockniss abgedampft. Man erhält dadurch die Kieselsäure der durch Säuren zersetzbaren Silicate.

Der Theil der Verbindung, welcher der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure und der Auflösung des kohlensauren Natrons widerstanden hat, wird getrocknet. Er enthält bisweilen, wie z. B. beim Thonschiefer, Kohle und Ueberreste organischer Materien, wodurch er schwarz oder schwärzlich gefärbt wird. Die Menge derselben kann man annähernd durch den Gewichtsverlust bestimmen, wenn man das Pulver, nachdem es bei 100° C. getrocknet worden ist, beim Zutritt der Luft glüht. Wenn zugleich noch Wasser darin enthalten sein sollte, so besteht der Gewichtsverlust aus Kohle und Wasser.

Durch das Gewicht der nicht zersetzten Silicate ergiebt sich das der durch Säure zersetzten.

Die nicht zersetzten Silicate werden nun, wie es früher ausführlich beschrieben ist, je nachdem man die Alkalien in denselben nicht bestimmen oder bestimmen will, entweder durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, oder durchs Glühen mit kohlensaurer Baryterde, oder endlich vermittelst Fluorwasserstoffsäure zerlegt. Letztere Methode ist wohl die zweckmäfsigste. Wenn die Alkalien bestimmt werden sollen, so muss man sehr darauf sehen, dass das nicht zersetzte Silicat von allem kohlensauren Natron, mit welchem es behandelt worden ist, befreit sei.

Der übrige Theil der Analyse ist der gewöhnliche. Man muss auch hier zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser prüfen, denn kleine Mengen von Metalloxyden finden sich in dem durch Säuren nicht zersetzbaren Theile der Gebirgsart häufiger als in dem

zersetzbaren. Wahrscheinlich sind sie wohl als Schwefelmetalle darin enthalten, oder damit gemengt.

Dieser Gang der Untersuchung kann aber mit Vortheil und Sicherheit nur bei der Analyse der Gebirgsarten angewandt werden, deren nicht zersetzbarer Theil der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure vollständig widersteht. Es ist aber schon Thl. I, S. 602 erwähnt worden, dass eine strenge Grenze zwischen den Silicaten hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Säuren nicht stattfindet, und dass sehr viele in der Natur vorkommende Silicate, von denen man annimmt, dass sie der Einwirkung der Säuren widerstehen, sich in sehr fein gepulvertem Zustande durch langes Digeriren und Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure theilweise, oder endlich auch wohl fast ganz zersetzen können.

Von den häufiger in der Natur, namentlich in Gebirgsarten vorkommenden Silicaten sind es vorzüglich der Feldspath und der Albit, welche am meisten der Einwirkung der Säuren widerstehen, und es sind daher nur die Gebirgsarten, in denen diese als nicht zersetzbare Silicate enthalten sind, welche nach der gegebenen Anleitung mit Sicherheit untersucht werden können. Dies sind der Phonolith und die phonolithartigen Gebirgsarten, welche sich um so mehr zu einer Untersuchung nach der angeführten Methode eignen, als sie gewöhnlich mit solchen Zeolithen gemengt sind, die sehr leicht durch Säuren zersetzt werden, und bei deren Zersetzung die Kieselsäure gallertartig ausgeschieden wird.

Sind aber in der Gebirgsart Silicate enthalten, welche schwierig und nur theilweise durch Digestion mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt werden, und deren Kieselsäure sich nicht gallertartig, sondern pulverförmig ausscheidet, so kann man nicht mit Sicherheit wissen, ob der zersetzte Theil des Silicats dieselbe Zusammensetzung habe, wie der nicht zersetzte. Wir wissen nur, dass nach Heidepriem die reinste Abänderung des Augits, der Diopsid, der sich höchst schwer in sehr fein gepulvertem Zustande durch langes Kochen mit starker Chlorwasserstoffsäure zum Theil zersetzt, im zersetzten Theile dieselbe Zusammensetzung hat, wie im unzersetzten; aber bei sehr vielen anderen Silicaten ist dies bestimmt nicht der Fall; oder es scheint sich oft bei solchen schwer zersetzbaren Silicaten der nicht zersetzte Theil so innig mit der ausgeschiedenen Kieselsäure des zersetzten Theils zu verbinden, dass letztere dadurch der Auflösung in

einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron widersteht. Dadurch vermehrt sich scheinbar der durch Säuren nicht zersetzbare Theil sehr bedeutend, und deshalb kann die Analyse von Gebirgsarten, welche Silicate enthalten, die durch Säuren in der Art zersetzt werden, dass sich die Kieselsäure aus ihnen im pulverförmigen und nicht im gallertartigen Zustande ausscheidet, — wenn diese Analyse nach der beschriebenen Methode ausgeführt worden, — oft zu gar keinem Resultate führen.

In solchen Fällen ist es daher besser, die Gebirgsart als ein Ganzes zu analysiren, und sie durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali, oder besser vermittelst Fluorwasserstoffsäure zu zersetzen. Wenn man dann vorher durch eine mineralogische Untersuchung mit bewaffnetem Auge, wenn auch nicht mit grofser Zuverlässigkeit, die Gemengtheile der Gebirgsart zu bestimmen versucht hat, so kann leicht das Resultat der chemischen Analyse nicht nur diese Vermuthungen bestätigen oder widerlegen, sondern man kann dadurch auch im ersteren Falle sehr oft das Verhältniss der Gemengtheile in der untersuchten Gebirgsart berechnen. Enthält z. B. nur das eine Silicat, das man durch die mineralogische Bestimmung zu erkennen geglaubt hat, Thonerde oder Magnesia, oder ein Alkali, die anderen Silicate der Gebirgsart aber nicht, so kann aus der Menge dieser Bestandtheile, die durch die Analyse sich ergeben hat, die Menge des magnesia- oder alkalihaltigen Silicats betimmt werden.

Besteht z. B. eine Gebirgsart aus Augit und Labrador, so enthält ersterer Silicate von Kalkerde, von Magnesia und von Eisenoxydul, letzterer Silicate von Thonerde, von Kalkerde, von Natron und von etwas Kali. Beide sind durch Säuren schwer zersetzbar, und die Kieselsäure scheidet sich bei beiden nicht im gallertartigen, sondern mehr im pulverförmigen Zustande ab. Der Labrador ist indessen leichter zersetzbar als der Augit. Wenn man das Ganze analysirt hat, so kann man aus der Thonerde und den Alkalien die Menge des Labradors berechnen, wenn man annimmt, dass in demselben der Sauerstoffgehalt in der Kieselsäure desselben doppelt so grofs ist als der der Thonerde, und dieser wieder dreimal so grofs als der der Kalkerde und der Alkalien zusammengenommen, so dass diese sich unter einander verhalten wie 6 : 3 : 1. Man muss daher zu den durch die Untersuchung gefundenen Alkalien so viel Kalkerde hinzurechnen, dass der Sauerstoffgehalt dieser Basen zusammengenommen ein Drittel von dem der gefundenen Thonerde ist, und

noch so viel Kieselsäure hinzurechnen, dass ihr Sauerstoffgehalt das Doppelte von dem der gefundenen Thonerde ist. Bleibt nun so viel Kieselsäure dann noch übrig, dass der Sauerstoffgehalt derselben das Doppelte ist von dem der gefundenen Magnesia, von dem Eisenoxydul und von dem der übrig gebliebenen Kalkerde, so war das mit dem Labrador in der Gebirgsart gemengte Silicat Augit.

Diese Berechnung wird aber unzuverlässig, wenn der Augit auch noch etwas Thonerde enthält, und in der That enthält jeder in den Doleriten und den Basalten vorkommende Augit Thonerde als wesentlichen Bestandtheil. In diesem Falle muss man die Gebirgsart so lange mit starker Chlorwasserstoffsäure behandeln, bis endlich der leichter sich zersetzende Labrador sich ganz zersetzt hat, wobei auch immer ein Theil des Augits zerlegt wird. Das Ungelöste behandelt man mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, um die Kieselsäure der zersetzten Silicate aufzulösen, und analysirt genau das ungelöst gebliebene Silicat, das aus dem thonerdehaltigen Augit besteht. Nach der Zusammensetzung des letzteren berechnet man die Menge des zersetzten Augits; die übrigen Bestandtheile werden dann aus Labrador bestehen.

Bei den chemischen Analysen der Gebirgsarten hat man genau zu untersuchen, ob aufser Silicaten nicht noch andere Substanzen vorhanden sind. Es sind dies besonders Einmengungen von kohlensauren Erdarten, von Magneteisenstein und von Apatit.

Wenn kohlensaure Erden, namentlich kohlensaure Kalkerde in der Gebirgsart sind, so ist diese schon in einem Zustande der Zersetzung. Die kohlensauren Erden lösen sich, namentlich im fein gepulverten Zustande, in der zur Zersetzung angewandten Säure unter Brausen auf. Man kann die Menge der Kohlensäure in einem Apparate, wie er später (bei der quantitativen Bestimmung dieser Säure) beschrieben werden wird, finden, und daraus die Menge der kohlensauren Kalkerde berechnen, wenn die Kohlensäure in dieser Verbindung vorhanden war. Oder, wenn sonst keine Kalkerde in den übrigen Gemengtheilen der Gebirgsart enthalten ist, kann man die Menge der kohlensauren Verbindung aus der der gefundenen Kalkerde bestimmen.

Magneteisenstein ist in sehr vielen Gebirgsarten enthalten, die sonst nur aus Silicaten bestehen, und er ist oft so fein eingesprengt, dass er nicht, wenigstens lange nicht vollständig, durch einen Magneten aus der gepulverten Verbindung gezogen werden

kann. Bei der Behandlung der Gebirgsart mit Chlorwasserstoffsäure löst er sich mit den Basen des zersetzbaren Silicats auf, und wenn dieses sonst kein Eisen enthält, kann man aus dem gefundenen Eisengehalte den des Magneteisensteins berechnen. — Da aber Eisen in sehr vielen, oder in den meisten Silicaten, und namentlich auch in solchen enthalten ist, die wenigstens zum Theil durch Säuren zersetzt werden, wie in den meisten Augiten, so muss die Menge des Magneteisensteins gewöhnlich auf eine andere Weise gefunden werden. In der Säure, welche zur Zersetzung angewandt wird, löst sich das Eisen aus den meisten Silicaten als Eisenoxydul auf, nur wenn Magneteisenstein vorhanden ist, so ist neben dem Oxydul auch Eisenoxyd in der Säure aufgelöst. Man behandelt daher einen gewogenen Theil der Gebirgsart im sehr fein zertheilten Zustande beim Ausschluss der Luft mit Chlorwasserstoffsäure, und bestimmt, ohne erst zu filtriren, in dem Aufgelösten durch metallisches Kupfer oder durch kohlensaure Baryterde die Menge des Eisenoxyduls (S. 125), woraus man die des Magneteisens nach der bekannten Formel $\dot{F}e + \dddot{\bar{F}}e$ berechnet.

Da diese Berechnung immer etwas unsicher ist, weil das Eisenoxydul in seinen Auflösungen sich so leicht höher oxydirt, so ist es vielleicht besser, die Menge des eisenhaltigen Augits und des Magneteisensteins, wenn sie zusammen in einer Gebirgsart vorkommen, in der durch Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Auflösung auf folgende Weise zu bestimmen: Man behandelt das Pulver der Gebirgsart lange und anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure. Es wird dadurch die ganze Menge des Magneteisens aufgelöst nebst einem Theile der Bestandtheile des Augits; die Kieselsäure dieses Theils und der gröfste Theil des Augits bleiben ungelöst. Man bestimmt nun die Bestandtheile in der chlorwasserstoffsauren Auflösung, behandelt das Ungelöste mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, um die Kieselsäure des zersetzten Theils vom Augit zu bestimmen, und untersucht nun genau den zurückbleibenden reinen Augit. Nach der gefundenen Zusammensetzung rechnet man zu der Kieselsäure des zersetzten Augits die dazu gehörigen Basen, das übrigbleibende Eisen ist als Magneteisenstein in der Gebirgsart enthalten gewesen.

Apatit ist, freilich oft in sehr kleiner Menge, in fast allen Gebirgsarten, in gröfserer Menge namentlich in den meisten Basalten enthalten, in denen er aber nicht sichtlich zu erkennen ist. Bei der Untersuchung irgend einer Gebirgsart muss man

nie unterlassen, einen Theil derselben in gepulvertem Zustande mit Salpetersäure zu digeriren, und einen Theil der filtrirten salpetersauren Lösung vermittelst molybdänsauren Ammoniaks auf Phosphorsäure zu prüfen (Thl. I, S. 525). Ueberzeugt man sich durch dieses Reagens, dass die Menge der Phosphorsäure nicht gar zu unbedeutend ist, so wird man gewöhnlich auch in dem anderen Theile der salpetersauren Lösung vermittelst salpetersauren Silberoxyds eine Fällung von Chlorsilber erhalten, weil in dem Apatit Chlorcalcium und Fluorcalcium neben phosphorsaurer Kalkerde enthalten sind.

Es ist wichtig, bei Untersuchung von Gebirgsarten auch den Apatit zu bestimmen, wenn er in nur etwas bedeutender Menge darin enthalten ist. Dies aber hat seine Schwierigkeiten, wenn zugleich auch noch alle Basen in den Silicaten ihrer Menge nach bestimmt werden sollen.

Behandelt man die Gebirgsart im fein gepulverten Zustande mit Chlorwasserstoffsäure oder mit Salpetersäure, so wird der Apatit mit den Basen des zersetzbaren Silicats aufgelöst. Man wählt in diesem Falle zur Zersetzung Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, und lässt dieselbe in der Kälte auf das Pulver einwirken. Nach der Zersetzung wird das Ganze nicht, selbst nicht im Wasserbade abgedampft, sondern die zersetzte Masse mit Wasser verdünnt. Man lässt das Ungelöste sich gut absetzen, und filtrirt; um zu vermeiden, dass etwas von dem feinen Pulver des unzersetzten Silicats trübe durchs Filtrum geht, setzt man zum Auswaschwasser eine höchst geringe Menge von Salpetersäure.

Zu der filtrirten Lösung fügt man salpetersaures Silberoxyd hinzu, um den Chlorgehalt des Apatits als Chlorsilber zu fällen. In der davon getrennten Flüssigkeit schlägt man dann das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure nieder, und behandelt darauf die filtrirte Auflösung mit einem Ueberschusse von kohlensaurer Baryterde. Man fällt dadurch die Phosphorsäure des Apatits zugleich mit der ganzen Menge der Thonerde und des Eisenoxyds des durch Säure zersetzten Silicats, während die starken Basen desselben aufgelöst bleiben. Darauf verfährt man so, wie es S. 676 erörtert worden ist.

Aus der erhaltenen Menge der Phosphorsäure und des Chlors kann man die Menge des aufgelösten Apatits nach der Formel $\mathrm{Ca}\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{F}\end{matrix}\right\} + 3\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^3\,\overline{\mathrm{P}}$ berechnen. Bei der Bestimmung der Basen

ist zu bemerken, dass eine kleine Menge von Kieselsäure von dem durch Säuren zersetzbaren Silicate sich nicht vollständig abscheiden konnte, da nach der Zersetzung durch Salpetersäure das Ganze nicht bis zur Trockniss abgedampft werden durfte.

Das Ungelöste, das die Kieselsäure des zersetzten und die ganze Menge des unzersetzten Silicats enthält, wird auf die oben, S. 707, beschriebene Weise behandelt.

Die Menge des Apatits kann nicht gut auf die Weise gefunden werden, dass man das Pulver der Gebirgsart mit kohlensaurem Natron schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, da die phosphorsaure Kalkerde dadurch, auch bei Gegenwart von Kieselsäure, nicht vollständig zersetzt wird. Man kann aber auf diese Weise das Fluorcalcium im Apatit zersetzen, und sich von der Gegenwart des Fluors durchs Fällen als Fluorcalcium überzeugen, auch wohl annähernd die Menge desselben bestimmen. Man muss aber hierbei bedenken, dass das gefällte Fluorcalcium auch mehr oder weniger phosphorsaure Kalkerde enthält, indem durchs Schmelzen mit kohlensaurem Alkali immer etwas von der phosphorsauren Kalkerde zersetzt wird. Aus dem Niederschlage bestimmt man die Menge des Fluors nach der S. 561 beschriebenen Methode. Die Bestimmung des Fluors ist nothwendig, weil es möglich wäre, dass der in der Gebirgsart enthaltene Apatit gar kein Fluor, sondern nur Chlor enthielte, und man auch bei Anwesenheit einer gröſseren Menge von sehr fluorhaltigem Apatit die Gegenwart des Fluors nicht gut, oder wenigstens nur sehr undeutlich durch Aetzung von Glas (nach der Zersetzung vermittelst concentrirter Schwefelsäure) wegen Anwesenheit der Kieselsäure entdecken kann. (Theil I, S. 908.)

Ist Apatit gemeinschaftlich mit Magneteisenstein, Augit, und einem leicht zersetzbaren Silicate in einer Gebirgsart enthalten, so behandelt man dieselbe zuerst mit verdünnter Salpetersäure. Diese löst die ganze Menge des Apatits, und sehr wenig Magneteisenstein auf, zersetzt das leicht zersetzbare Silicat vollständig, und eine geringe Menge des Augits. Darauf behandelt man den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, welche die ganze Menge des Magneteisensteins auflöst, und einen gewissen Theil des Augits zersetzt. Von dem nun erhaltenen Rückstande scheidet man die Kieselsäure der zersetzten Silicate durchs Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, und untersucht genau den ungelöst gebliebenen Augit. Durch die Zusammensetzung des-

selben kann man die Menge des durch Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zersetzten Augits berechnen. Die übrig bleibende Menge des Eisens rührt vom Magneteisen her, da das leicht zersetzbare Silicat gewöhnlich gar kein Eisen enthält. Die Menge desselben ergiebt sich dann leicht, nachdem auch die Menge des Apatits in der salpetersauren Auflösung berechnet worden ist.

Was die Meteorsteine betrifft, so verhalten sie sich den irdischen Gebirgsarten sehr ähnlich. Nur darin unterscheiden sie sich, dass sie nicht, wie diese, Metalle oxydirt, wie z. B. Eisen als Magneteisenstein eingemengt enthalten, sondern Einmengungen von metallischem Eisen, das Nickel und sehr geringe Mengen von Kobalt, Zinn, Kupfer, Schwefel und Phosphor enthält, so wie oft geringe Mengen von Schwefeleisen. Zerstöfst man den Stein zu einem gröblichen Pulver, so kann das Nickeleisen mit einem Magnet ausgezogen und unter Wasser von der sichtlich anhängenden Steinsubstanz abgewaschen werden, so dass die Eisentheilchen fast silberweifs zurückbleiben. Indessen schliefsen dieselben in ihren Vertiefungen und Höhlungen noch viel Steinsubstanz ein, welche bei der Auflösung des Eisens theils zersetzt, theils abgelagert wird. Die mechanische Scheidung durch den Magneten scheint zwar leicht zu sein, lässt sich aber durchaus nicht ganz vollständig bewirken. Um das Meiste, was dem Magnete folgen kann, durch denselben auszuziehen, verfährt man am besten auf folgende Weise: Man stöfst den Stein erst zu einem groben Pulver, und zieht aus diesem das Magnetische unter Wasser aus. Wenn dem Magnete nichts mehr folgen will, reibt man den Rückstand zu feinem Pulver, und behandelt dasselbe abermals unter Wasser mit dem Magnete, wodurch man wiederum eine kleine Menge magnetischer Theile erhält. Der Rückstand wird dann geschlämmt. Er enthält noch eine sehr kleine Menge von Schwefeleisen, die mechanisch nicht zu scheiden ist und dem Steinpulver eine dunkle Farbe ertheilt.

Dieses Steinpulver wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzt; es entwickelt sich dabei ein schwacher Geruch von Schwefelwasserstoff, herrührend von der Zersetzung der geringen Menge des nicht zu trennenden Schwefeleisens. Durch die Säure wird wie bei den irdischen Gebirgsmassen ein Silicat des Meteorsteins zersetzt, und die Kieselsäure daraus im gallertartigen Zustande ausgeschieden, während ein anderes Silicat der

Zersetzung durch Säure widersteht. Die fernere Untersuchung ist dann die nämliche, wie die der irdischen Gebirgsmassen.

Es ist hierbei nur zu bemerken, dass in dem durch Säuren nicht zersetzten Theile etwas Chromeisen enthalten sein kann. Nachdem man daher in diesem Theile durch Kochen mit kohlensaurem Natron die Kieselsäure des zersetzten Theils abgeschieden, das durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzte Silicat durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure zerlegt, und den Fluorkiesel und das Fluorwasserstoff vollständig durch Schwefelsäure verjagt hat (S. 648), bleibt nach Auflösung der schwefelsauren Basen das Chromeisen unangegriffen zurück. Man zerlegt es durchs Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali (S. 374).

Bei der Behandlung des Steinpulvers durch Chlorwasserstoffsäure ist, wie schon bemerkt, Schwefelwasserstoff entwichen, das von der Zersetzung der geringen Menge von Schwefeleisen herrührte. Um die Menge des in demselben enthaltenen Schwefels genau zu bestimmen, zersetzt man einen anderen Theil des Steinpulvers durch concentrirtes Königswasser, oder besser durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali, um möglichst allen Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, welche man dann in der filtrirten Lösung durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde fällt.

Bei der Untersuchung des Nickeleisens, welches durch den Magneten abgeschieden worden, ist noch zu bemerken, dass es noch eine kleine Menge des Steinpulvers enthält, dessen Bestandtheile bei der Untersuchung ebenfalls abgeschieden und bestimmt werden müssen. Man übergiefst es daher mit Königswasser, und digerirt es damit, bis es vollständig zersetzt und fast aufgelöst ist. Das Ganze wird bei gelinder Hitze, zuletzt im Wasserbade abgedampft, und die trockene Masse mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet. Nach dem Zusetzen von Wasser bleibt etwas Kieselsäure zurück, die abfiltrirt wird. In der filtrirten Flüssigkeit fällt man zuerst die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure vermittelst Chlorbaryum, und entfernt darauf die überschüssige Baryterde durch etwas Schwefelsäure. Dann behandelt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kupfer und Zinn als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden, welche man durchs Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel von einander

trennt (S. 290). In der filtrirten Flüssigkeit oxydirt man das Eisenoxydul durch Salpetersäure oder durch etwas chlorsaures Kali zu Eisenoxyd, und fällt dasselbe vermittelst kohlensaurer Baryterde. Es fällt gemeinschaftlich mit der durch Oxydation des Phosphors entstandenen geringen Menge von Phosphorsäure. Die Fällung löst man in Chlorwasserstoffsäure, entfernt die Baryterde durch Schwefelsäure, und fällt das Eisenoxyd mit der geringen Menge von Phosphorsäure durch Ammoniak. Der getrocknete Niederschlag wird mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, und dadurch das Eisenoxyd von der Phosphorsäure getrennt (S. 521). — In der vom Eisenoxydniederschlage getrennten Flüssigkeit sind aufser Nickeloxyd und Kobaltoxyd noch geringe Mengen von Kalkerde und von Magnesia enthalten, die mit Kieselsäure verbunden von den magnetischen Theilen des Meteorsteins mechanisch nicht vollständig getrennt werden konnten.

Untersuchung der Ackererde. — Es ist schon Theil I, S. 911 erörtert worden, aus welchen Gemengtheilen die verschiedenen Ackererden zu bestehen pflegen. Dort ist auch bemerkt, dass es selten von grofser Wichtigkeit ist, eine Ackererde vollständig quantitativ zu untersuchen. Die mechanische Trennung der Gemengtheile, wenn man sie mit einer qualitativen Untersuchung, wozu eine Anleitung im ersten Theil gegeben ist, und einer quantitativen Bestimmung einzelner wichtiger Bestandtheile der Ackererde verbindet, ist in den meisten Fällen wichtiger, als eine vollständig ausgeführte quantitative Analyse. Nur sehr selten wird es von Gewicht sein, eine solche anzustellen.

In diesem Fall ist es aber wohl zuerst nöthig, die Gemengtheile der Ackererde etwas von einander mechanisch zu sondern. Man bewirkt dies durch Sieben, und nachdem dadurch die gröbsten Stücke abgesondert sind, durch Schlämmen mit Wasser, und trennt so dadurch die gröber und die feiner zertheilten Gemengtheile.

Die Ackererden enthalten aber noch organische Bestandtheile, in denen auch Ammoniak zugegen sein kann, so wie auch Wasser, dessen Menge zu bestimmen von Wichtigkeit ist.

Man setzt daher eine bestimmte Menge der lufttrockenen Erde, entweder wie man sie erhalten, oder durchs Schlämmen mit Wasser mechanisch von den gröberen Gemengtheilen abgeschieden hat, der Temperatur des Wasserbades aus, und bestimmt die Gewichtsabnahme. Man kann dann die Erde einer

noch höheren Temperatur bis 130° C. aussetzen, um sicherer alles Wasser auszutreiben.

Darauf glüht man sie in einem gröfseren Platintiegel oder in einer Platinschale, um die organischen Bestandtheile vollständig zu verbrennen. Während des Glühens rührt man mit einem Platinspatel öfters um, um alle Theile der Erde in Berührung mit der Luft zu bringen. Da durch das Glühen die kohlensauren Erden einen Theil ihrer Kohlensäure verloren haben können, so betröpfelt man nach dem Erkalten das Ganze mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, und behandelt es wie es S. 26 beschrieben ist. — Der Gewichtsverlust besteht in organischen Substanzen.

Will man die Menge der sogenannten Huminkörper bestimmen, so kocht man unter Ersetzung des verdampfenden Wassers einen Theil der getrockneten Erde mit einer Auflösung von Kalihydrat längere Zeit und wäscht den Rückstand aus. Die filtrirte braune Flüssigkeit wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so dass sie dadurch schwach sauer wird. Es erfolgt hierdurch ein brauner flockiger Niederschlag, den man auf einem gewogenen Filtrum sammelt, auswäscht, trocknet und wägt. Das Trocknen kann bei 120° bis 130° C. geschehen, es ist dies der Humus der Ackererde. Man verbrennt ihn nach dem Wägen beim Zutritt der Luft, und zieht die Menge der erhaltenen Asche von seinem Gewichte ab.

Will man die Menge der elementaren Bestandtheile, und namentlich die des Stickstoffs, das wohl als Ammoniak in dem Humus enthalten ist, bestimmen, so geschieht dies nach Methoden, die weiter unten in folgenden Abschnitten beschrieben werden.

In den gröberen unorganischen Bestandtheilen der Ackererde kann man oft mit bewaffnetem und selbst mit unbewaffnetem Auge deutlich die Gemengtheile erkennen. Es ist dann nur nöthig, sich durch Reagentien zu überzeugen, dass die erkannten Substanzen die richtigen sind.

Die feineren unorganischen Theile der Ackererde, in denen man oft durch das Mikroskop noch manchen Gemengtheil, namentlich oft kleine Glimmerblättchen erkennen kann, können wie Gebirgsarten behandelt werden, wenn man die näheren oder die entfernteren Bestandtheile derselben finden will (S. 706), oder um auch zugleich die in der Ackererde wirksamen Säuren zu finden, kann man folgendermafsen verfahren: Man glüht, nach Verbrennung der organischen Substanz, das Ganze mit

kohlensaurem Alkali, behandelt die geglühte Masse anhaltend mit heifsem Wasser, und fällt aus der Auflösung die etwa aufgelöste Kieselsäure und Talkerde durch kohlensaures Ammoniak. Die alkalische Auflösung übersättigt man mit verdünnter Salpetersäure, bestimmt in der Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor, und darauf durch salpetersaure Baryterde die Schwefelsäure, scheidet darauf durch Chlorwasserstoffsäure und durch verdünnte Schwefelsäure gemeinschaftlich das überschüssig zugesetzte Silberoxyd und die Baryterde ab, worauf man nach Uebersättigung mit Ammoniak durch ein Magnesiasalz die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia niederschlägt.

In dem durch Wasser nicht gelösten Rückstand bestimmt man die Mengen der Kieselerde, der Kalkerde, der Magnesia, der Thonerde, so wie der Oxyde des Eisens und Mangans. — Die Menge der Alkalien kann in dieser Untersuchung nicht gefunden werden.

Hierbei wird vorausgesetzt, dass in der zu untersuchenden Ackererde eine gehörige Menge von Thonerde und von Kieselsäure vorhanden ist, damit die Abscheidung der Phosphorsäure auf die beschriebene Weise gelinge. Ist dies aber nicht der Fall, und besteht die Ackererde vorzugsweise aus kohlensaurer Kalkerde, und enthält sie wenig Thonerde, so kann man den Theil der Phosphorsäure, der nach dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali in dem in Wasser unlöslichen Rückstande mit Kalkerde verbunden zurückgeblieben ist, auf die Weise bestimmen, dass man diesen Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflöst, und die Auflösung mit kohlensaurer Baryterde behandelt, um nach der S. 676 beschriebenen Methode die Phosphorsäure und die anderen Bestandtheile quantitativ zu bestimmen. — Besser ist es aber in diesem Fall, einen anderen gewogenen Theil der Ackererde (nach Zerstörung der organischen Bestandtheile) mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen, und die saure Auflösung mit kohlensaurer Baryterde zu behandeln, um sowohl die Phosphorsäure, als auch die anderen Bestandtheile der Lösung, besonders auch die Alkalien ihrer Menge nach zu bestimmen, welche letztere nach der oben angegebenen Methode nicht gefunden werden konnten. — Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Rückstand kann darauf mit kohlensaurem Alkali geglüht, und die Bestandtheile dann nach bekannten Methoden bestimmt werden.

Besteht die Ackererde vorzugsweise aus kohlensaurer Kalkerde, so ist es zweckmäſsig, bei der unmittelbaren Behandlung derselben mit einer Säure auch die Menge der Kohlensäure zu bestimmen. Es geschieht dies, nachdem man die organische Materie zerstört und die beim Glühen verjagte Kohlensäure durch Behandlung mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak wieder ersetzt hat, vermittelst Chlorwasserstoffsäure (oder vermittelst Salpetersäure, wenn man später das Chlor noch bestimmen will) in einem Apparat, der weiter unten beschrieben wird. In der Auflösung kann man dann ferner nach den bekannten Methoden die Schwefelsäure, die Kieselsäure, das Chlor, die Phosphorsäure und die aufgelösten Basen bestimmen.

---

# LVII. Bor.

Bestimmung der Borsäure. — Die quantitative Bestimmung dieser Säure ist mit so groſsen Schwierigkeiten verknüpft, dass man bis jetzt noch keine Methode kennt, die unmittelbar zum Ziel führt. Ist sie in Wasser aufgelöst, so kann sie ihrer ganzen Menge nach nicht durch Abdampfen des Wassers erhalten werden, denn die Borsäure verflüchtigt sich mit den Dämpfen des Wassers, in dem sie aufgelöst ist, mehr als irgend eine der sogenannten feuerbeständigen Säuren, und selbst mehr als solche, welche aus ihren Verbindungen durch Borsäure ausgetrieben und bei erhöhter Temperatur verjagt werden können. — Ist die Borsäure in einer alkoholischen Auflösung enthalten, so verflüchtigt sich beim Abdampfen, selbst wenn dasselbe bei sehr gelinder Hitze geschieht, noch mehr Borsäure, als beim Abdampfen einer wässerigen Lösung.

Wenn man ferner die aus ihrer wässerigen Lösung durch Abdampfen erhaltene Borsäure in einem Platintiegel bis zum Schmelzen erhitzt, so nimmt auch dann noch das Gewicht derselben beständig ab, wenn der Zutritt der Luft nicht sorgfältig vermieden wird. Die Gewichtsabnahme wird weit bedeutender, wenn das Erhitzen bis zum starken Glühen gesteigert wird. Diese Abnahme beträgt jedoch nur einige Milligramme, wenn das Glühen nicht in feuchter Luft geschieht. Befeuchtet man aber die er-

kaltete Borsäure mit einem Tropfen Wasser, und erhitzt von Neuem bis zum Glühen, so beträgt die Gewichtsabnahme einige Centigramme, und sie wird noch bedeutender, wenn man statt des Wassers einen Tropfen Alkohol anwendet. Am besten vermeidet man eine Gewichtsabnahme beim Schmelzen der Borsäure, wenn man eine kleine Menge von kohlensaurem Ammoniak auf die Oberfläche der Säure bringt.

Man hat vorgeschlagen, die Verflüchtigung der Borsäure beim Abdampfen ihrer wässerigen Auflösung auf die Weise zu vermeiden, dass man dieselbe vor dem Abdampfen mit Ammoniak übersättigt. Aber die Verwandtschaft der Borsäure zum Ammoniak ist eine so geringe, dass sich dasselbe mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

Auch das Zusetzen von Chlorammonium zu einer wässerigen Auflösung der Borsäure kann die Verflüchtigung derselben nicht verhindern. Wenn man auch nach dem Zusetzen jenes Salzes das Ganze abdampft, und den trockenen Rückstand in einem Platintiegel so lange glüht, bis sich keine Dämpfe von Chlorammonium mehr entwickeln, so erhält man einen Rückstand, welcher bei der Temperatur, bei welcher reine Borsäure sehr leicht schmilzt, nicht zum Schmelzen zu bringen ist. Bei der Behandlung mit Wasser bleibt sogenannter Borstickstoff als weifsgraues Pulver ungelöst. Die Menge desselben ist verschieden, und bisweilen erzeugt er sich gar nicht.

Die Borsäure kann auch nicht auf eine ähnliche Weise wie die Arseniksäure und die Phosphorsäure in ihrer wässerigen Auflösung quantitativ bestimmt werden, auf die nämlich, dass man zu der Auflösung eine gewogene Menge von frisch geglühtem Bleioxyd setzt, das Ganze abdampft und die trockene Masse erhitzt oder glüht (S. 381 und S. 505). Denn es ist nicht möglich, durch das Zusetzen von Bleioxyd die Verflüchtigung der Borsäure beim Abdampfen zu verhindern.

Selbst durch einen Zusatz einer gewogenen Menge von dreibasischem phosphorsauren Natron ($\dot{N}a^3\ddot{\ddot{P}}$) kann kein quantitatives Resultat erhalten werden; denn dieses Salz ist auch nicht im Stande, der Verflüchtigung der Borsäure in ihrer wässerigen Auflösung zuvor zu kommen.

Nur durch ein Zusetzen einer gewogenen Menge eines feuerbeständigen kohlensauren Alkali's kann man zu einer quan-

titativen Bestimmung der Borsäure in ihrer wässerigen Lösung gelangen. Aber die Methode ist etwas umständlich und zeitraubend und sie erfordert viel Genauigkeit.

Man zieht das kohlensaure Natron dem kohlensauren Kali vor, da es sich leichter mit Genauigkeit abwägen lässt. Man wägt es im geschmolzenen Zustande ab, und nimmt ungefähr die gleiche oder die doppelte Menge von der in der Auflösung vermutheten Borsäure. Man löst es in dieser Auflösung auf, und dampft das Ganze bei gelinder Hitze ab. In der Kälte wird durch die freie Borsäure die Kohlensäure aus dem kohlensauren Alkali nicht ausgetrieben, und in der Hitze so wie beim Abdampfen nur in einem sehr geringen Grade; erst wenn das Ganze bis zur Trockniss abgedunstet ist, und man die trockene Masse zu erhitzen und zu glühen anfängt, findet die Entwickelung der Kohlensäure statt, weshalb man dann besonders vorsichtig sein muss. Bei starker Hitze ist die Masse dünnflüssig, bei schwächerer aber zähe. Schmelzt man bei einer so starken Hitze, als man sie in einem kleinen Platintiegel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge mit aufgesetztem Schornstein hervorbringen kann, so bekommt man nach dem Erkalten ein constantes Gewicht, das sich auch nicht bei längerem S ehen verändert. Wird aber der Tiegel bei mäfsiger Hitze erhitzt, nachdem er vorher stark geglüht worden war, so nimmt merkwürdiger Weise das Gewicht um etwas zu; es ist aber nicht möglich, dadurch ein constantes Gewicht zu erhalten. — Uebrigens bleibt es für das Resultat gleichgültig, ob man das Schmelzen der Masse längere oder kürzere Zeit fortgesetzt, und dabei eine stärkere oder schwächere Hitze angewandt hat.

In der geschmolzenen Masse wird darauf die Kohlensäure bestimmt. Dies geschieht durch Austreiben derselben vermittelst concentrirter Schwefelsäure in der Kälte in einem Apparate, wie er im folgenden Abschnitt beschrieben ist.

Zieht man dann von dem Gewicht der geschmolzenen Masse die Menge des Natrons in dem angewandten kohlensauren Natron, und die der Kohlensäure ab, die bei dem Versuch entwichen ist, so erhält man die Menge der Borsäure mit grofser Genauigkeit.

Bei Anwendung von kohlensaurem Kali finden dieselben Erscheinungen statt, aber man erhält etwas minder genaue Resultate, da, wie schon oben bemerkt, das kohlensaure Kali im

wasserfreien Zustande nicht mit eben solcher Genauigkeit abgewogen werden kann, wie das kohlensaure Natron.

Die beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung der Borsäure in ihrer wässerigen Auflösung lässt sich gewiss nur selten, und zwar nur dann anwenden, wenn diese Auflösung keine anderen Stoffe enthält, ausgenommen vielleicht Ammoniak, welches von selbst und ohne die Einwirkung des kohlensauren Natrons verflüchtigt wird.

Trennung der Borsäure von den feuerbeständigen Basen. — Die älteste Methode, welche schon Klaproth anwandte, die Borsäure von Basen, namentlich vom Natron, zu trennen, bestand darin, dass man das borsaure Salz mit Schwefelsäure zersetzte, das Ganze bis zur Trockniss abdampfte, die rückständige Salzmasse mit Alkohol übergoss, und damit kochend extrahirte. Da die meisten schwefelsauren Salze, namentlich das schwefelsaure Natron, unlöslich in starkem Alkohol sind, so blieben diese zurück, während die Borsäure gelöst wurde. Die alkoholische Lösung wurde bei gelinder Hitze verdampft, der Rückstand, der aus Borsäure bestand, geglüht und als reine Borsäure gewogen.

Diese Methode konnte unmöglich richtige Resultate geben. Es ist oben S. 721 gezeigt worden, dass sich beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung besonders viel Borsäure verflüchtigt. Dies geschieht in einem noch höheren Grade, wenn die alkoholische Lösung Schwefelsäure enthält. — Andererseits ist schon bei der Trennung der Phosphorsäure von den Basen S. 540 gezeigt worden, dass die schwefelsauren Basen, mit Ausnahme der Verbindungen der schwefelsauren alkalischen Erden und des schwefelsauren Bleioxyds, nicht vollkommen unlöslich in starkem Alkohol sind, selbst wenn demselben Aether zugesetzt worden ist. Die alkoholische Auflösung der Borsäure musste daher immer mehr oder weniger schwefelsaure Base enthalten, was die Ursache ist, dass man früher die Menge der Borsäure, namentlich im Borax, richtiger angab, als wenn dieser Fehler nicht stattgefunden hätte.

Die beste, leichteste und genaueste Methode der Trennung ist die, eine gewogene Menge der Verbindung in gepulvertem Zustande mit Fluorwasserstoffsäure zu übergiefsen, sie einige Zeit damit zu digeriren, darauf vorsichtig nach und nach concentrirte Schwefelsäure hinzuzufügen, das Ganze allmälig, und endlich so stark zu erhitzen, dass alle überschüssige Schwefelsäure

verjagt wird. Alle Borsäure wird mit der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure als Fluorbor verflüchtigt, und die Basen, die mit derselben verbunden waren, bleiben als schwefelsaure Salze zurück. Man hat dabei fast ganz eben so zu verfahren, wie bei der Zersetzung der Silicate durch Fluorwasserstoffsäure (S. 647); man bedient sich auch zur Zersetzung einer nicht zu kleinen Platinschale, damit bei der heftigen Einwirkung durch Spritzen nichts verloren gehe. Im Allgemeinen lassen sich die borsauren Salze leichter durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zersetzen, als viele in der Natur vorkommenden Silicate. — Man bestimmt die Menge der an Schwefelsäure gebundenen Basen, und findet die der Borsäure durch den Verlust.

Arfvedson bediente sich bei der Untersuchung der borsauren Verbindungen früher des Flufsspaths, der aber von der höchsten Reinheit sein muss. Die borsaure Verbindung wird mit der drei- oder vierfachen Menge dieses Flufsspaths im fein zerriebenen Zustande gemengt, und in einer Platinschale mit so viel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dass beim Umrühren mit einem Platinspatel ein dicker Brei entsteht. Man erhitzt hierauf, treibt die Dämpfe des Fluorbors und die der überschüssigen Fluorwasserstoffsäure so wie der Schwefelsäure fort, und verstärkt die Hitze so, dass der Boden der Platinschale schwach glüht. Die Basen der borsauren Verbindung bleiben mit Schwefelsäure verbunden zurück, gemengt mit der ganzen Menge der schwefelsauren Kalkerde, die durch Zersetzung des Flufsspaths entstanden ist. Bilden die Basen mit der Schwefelsäure Verbindungen, welche in Wasser ziemlich leicht auflöslich sind, so wäscht man die geglühte Verbindung so lange aus, bis man sich überzeugt hat, dass die ungelöste schwefelsaure Kalkerde, mit welcher die übrigen schwefelsauren Basen gemengt waren, frei von denselben ist. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällt man zuerst die Kalkerde der aufgelösten schwefelsauren Kalkerde durch Oxalsäure und Ammoniak, und bestimmt dann die übrigen Basen.

Man sieht ein, dass auf diese Weise alle durch Schwefelsäure zersetzbaren borsauren Verbindungen untersucht werden können, selbst die, welche Kalkerde enthalten, nur muss in diesem Fall der angewandte Flufsspath vorher genau gewogen, und ganz rein auch von Kieselsäure sein. Es wird dann von der erhaltenen Menge der Kalkerde die abgerechnet, welche durch den hinzugesetzten Flufsspath erzeugt worden ist.

Mit gröfserem Vortheil könnte man sich zur Zersetzung der borsauren Verbindungen des Fluorbaryums bedienen, weil dann nach der Behandlung mit Schwefelsäure die ganze Menge der erzeugten Baryterde als schwefelsaure Baryterde bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückbleibt. Aber einfacher ist die Anwendung der Fluorwassertoffsäure, zumal da das Fluorbaryum doch erst vermittelst selbst bereiteter Fluorwasserstoffsäure bereitet werden muss.

Aufser vermittelst der Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure kann man die Borsäure aus den borsauren Verbindungen noch auf eine andere Weise verjagen. Man kann sie nämlich durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure in Borsäureäther verwandeln, der verflüchtigt werden kann. Doch steht diese Methode der andern, vermittelst Fluorwasserstoffsäure die Zersetzung zu bewirken, bei weitem nach, und muss nur dann angewandt werden, wenn man in Ermangelung einer Platinretorte sich nicht concentrirte Fluorwasserstoffsäure verschaffen kann.

Das Verfahren, das man bei dieser Methode zu beobachten hat, ist folgendes: Nachdem man das Gewicht der borsäurehaltigen Verbindung bestimmt hat, wird dieselbe am besten in einer grofsen Platinschale (in Ermangelung derselben in einer grofsen Porcellanschale) mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, bis sie ganz zersetzt und, wenn die Base mit der Schwefelsäure keine unlösliche Verbindung bildet, aufgelöst ist. Man lässt darauf das Ganze erkalten und setzt dann 6 bis 8 Loth starken Alkohol hinzu, wenn man einige Gramme der borsauren Verbindung angewandt hat. Es scheiden sich dadurch die Basen als schwefelsaure Salze ab. Man rührt Alles mit einem Platinspatel gut durch einander, und erwärmt unter beständigem Umrühren bis das Ganze kocht. Das Umrühren ist nothwendig, weil die Flüssigkeit vor dem Kochen stark aufstöfst und spritzt. Ist das Kochen eingetreten, so haben sich die ausgeschiedenen Salze zu einer klaren Flüssigkeit wieder aufgelöst, und das Umrühren ist nicht mehr nöthig. Man dampft hierauf die Flüssigkeit bei starkem Kochen bis zu einem geringen Volumen ein, und bis sie anfängt sich stark zu schwärzen, lässt sie dann erkalten und übergiefst sie aufs Neue mit 4 bis 6 Loth Alkohol. Dieser muss mit dem syrupartigen Rückstande gut unter einander gerührt werden. Das Erwärmen muss darauf unter beständigem Umrühren mit grofser Vorsicht ge-

schehen, damit durch Aufstofsen kein Verlust entstehe, was übrigens sehr leicht vorkommen kann. Ist indessen das Kochen wieder eingetreten, so geht das Abdampfen ruhig von statten, und das Umrühren ist dann nicht mehr nöthig. Man dampft wiederum bis zu einem geringen Volumen ein, und wiederholt die Behandlung mit Alkohol, aber nur mit geringeren Mengen desselben, und das Abdampfen unter den angegebenen Vorsichtsmafsregeln noch ein oder zweimal. Zuletzt wird gänzlich bis zur Trockniss abgedampft, wobei der Rückstand sehr stark schäumt, und Kohle sich abscheidet, ohne jedoch zu spritzen. Man erhitzt so lange, bis alle freie Schwefelsäure sich verflüchtigt hat, bringt den Rückstand in einem kleinen Platintiegel bis zum Glühen, wobei die Kohle sehr leicht verbrennt, und er vollkommen weifs erscheint. Enthält er Alkali, so behandelt man ihn auf die bekannte Weise mit kohlensaurem Ammoniak, und bestimmt sein Gewicht. Der Rückstand besteht aus den Basen im schwefelsauren Zustande. Die Borsäure ist gänzlich verjagt worden.

Es ist bei dieser Operation nothwendig, dass das Ganze längere Zeit hindurch stark kocht. Würde man bei geringerer Hitze den Alkohol abdampfen, so würde sich minder leicht Borsäureäther bilden, und die Borsäure würde weit schwerer und nicht vollständig verflüchtigt werden können.

Wendet man statt der Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure an, wie C. G. Gmelin schon vor längerer Zeit vorgeschlagen hat, so erzeugt sich lange nicht so leicht wie durch Schwefelsäure Borsäureäther, und die Verflüchtigung der Borsäure geht sehr langsam und nicht vollständig von statten.

Immer aber bestimmt man die Menge der Borsäure bei diesen Untersuchungen durch den Verlust. Aber diese Art der Trennung ist bei den borsauren Verbindungen bis jetzt noch die, welche die besten Resultate gegeben hat, da eine unmittelbare Bestimmung der Borsäure bis jetzt noch nicht bekannt ist. Die Borsäure bildet mit keiner Base eine Verbindung, die in Wasser vollkommen unlöslich wäre.

Man hat versucht, die Borsäure auf eine ähnliche Weise aus einer Auflösung zu scheiden und von Basen zu trennen, wie dies bei der Phosphorsäure empfohlen worden ist, nämlich durch Hinzufügung von einer Eisenoxydauflösung und von Ammoniak (S. 511). Wenn aber eine Auflösung von Borax, selbst mit so viel von einer Eisenoxydauflösung versetzt wird, dass die

Menge an metallischem Eisen in derselben drei- bis viermal so grofs ist, als die des angewandten Borax, wenn dann das Ganze mit Ammoniak so übersättigt wird, dass dasselbe in einem möglichst kleinen Ueberschuss vorhanden ist, und der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, so enthält derselbe kaum den vierten Theil der im angewandten Borax enthaltenen Borsäure.

Die Trennung der Borsäure von Metalloxyden, welche aus einer sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoffgas, oder aus einer neutralen oder alkalischen Auflösung durch Schwefelammonium vollständig gefällt werden können, geschieht durch diese Reagentien. Sie wird auf eine ganz ähnliche Weise ausgeführt, wie die Trennung der Phosphorsäure von diesen Basen (S. 517 und S. 519). Während man aber die Phosphorsäure in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit recht gut noch quantitativ bestimmen kann, muss man in den meisten Fällen darauf verzichten, die Menge der Borsäure ihrer Menge nach finden zu wollen.

Aufser durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium kann man die Borsäure von einigen anderen Basen trennen, und diese quantitativ bestimmen. Dies sind die alkalischen Erden, Bleioxyd, Magnesia und Silberoxyd, so dass die Alkalien, wenn sie mit Borsäure vorkommen, fast die einzigen Basen sind, deren quantitative Bestimmung nur erst dann stattfinden kann, wenn die Borsäure aus der Verbindung, sei es als Fluorbor oder als Borsäure, vorher verjagt worden ist. Aber auch von den Alkalien würde sich Kali und Ammoniak noch durch Behandlung mit Platinchlorid abscheiden, und dem Gewichte nach bestimmen lassen.

Trennung der Borsäure von den alkalischen Erden und dem Bleioxyd. — Von der Baryterde trennt man die Borsäure leicht vermittelst verdünnter Schwefelsäure, welche man zu der Auflösung der neutralen oder sauren Verbindung setzt. Von der Strontianerde, der Kalkerde und dem Bleioxyde scheidet man vermittelst Schwefelsäure und Weingeist die Borsäure, wie man die Phosphorsäure von diesen Basen trennt (S. 538). Aber auch in allen diesen Fällen kann die Borsäure nur aus dem Verlust gefunden werden.

Trennung der Borsäure von der Talkerde. — Die borsaure Talkerde kommt als Boracit in der Natur vor. Man bestimmt die Magnesia in derselben auf die Weise, dass man

die Verbindung in Chlorwasserstoffsäure auflöst, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, und durch phosphorsaures Natron die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt. Der geglühte Niederschlag enthält eine höchst geringe Menge von Borsäure. Wird er in Chlorwasserstoffsäure gelöst, so bräunt die Lösung das Curcumapapier nach dem Trocknen.

Trennung der Borsäure von dem Silberoxyd. — Sie geschieht aus der Auflösung der Verbindung in Salpetersäure vermittelst Chlorwasserstoffsäure.

Trennung der Borsäure von Basen in unlöslichen Verbindungen. — Die Verbindungen der Borsäure mit den alkalischen Erden und mit den Metalloxyden können durch Glühen mit einem Ueberschuss von kohlensauren Alkalien vollständig zersetzt werden. Man hat wenigstens beim Schmelzen von borsaurer Baryterde und von borsaurer Magnesia mit kohlensaurem Natron und Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, die ganze Menge der Base rein von aller Borsäure erhalten. Die Baryterde erhält man dann als kohlensaure Baryterde, aus deren Gewicht man die richtige Menge der Baryterde berechnen kann.

Bei der Zersetzung der borsauren Magnesia (Boracit) bleibt, nachdem man dieselbe mit der vierfachen Menge von kohlensaurem Kali geschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt hat, die Magnesia als reine Magnesia zurück. (Man wendet aber zur Zersetzung nicht kohlensaures Natron an, da das Natron mit der Magnesia eine unlösliche Verbindung bilden könnte.) Da die Magnesia ein wenig im Wasser auflöslich ist, so erhält man nicht die ganze Menge derselben als einen im Wasser unlöslichen Rückstand; eine, freilich nur kleine, Menge bleibt namentlich im Waschwasser aufgelöst. Man bekommt dieselbe, wenn man die filtrirte Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure übersättigt, darauf mit Ammoniak neutralisirt und phosphorsaures Natron hinzusetzt, als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Es ist schon oben gezeigt worden, dass man auch die Menge der Magnesia im Boracit ziemlich richtig bestimmen kann, wenn man aus der Auflösung desselben in Chlorwasserstoffsäure, nach Hinzufügung von Chlorammonium und Uebersättigung mit Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Natron als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällen würde.

Es sind noch keine Versuche angestellt worden, ob auch die eigentlichen Metalloxyde sich durchs Schmelzen mit kohlen-

sauren Alkalien vollständig zersetzen lassen, was indessen wohl nicht bezweifelt werden kann.

Die borsauren Verbindungen schmelzen übrigens mit den kohlensauren Alkalien leicht zusammen, und bilden beim Schmelzen gewöhnlich klare Auflösungen.

Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium. — Es ist schon oben angeführt worden, dass die Borsäure mit keiner Base eine Verbindung bildet, die in Wasser vollkommen unlöslich ist, und dass man daher auch keine unmittelbare Bestimmung der Borsäure in ihrer Auflösung kennt.

Die einzige Verbindung, durch welche die Borsäure vollständig abgeschieden werden könnte, ist das Borfluorkalium. Dasselbe ist sehr schwerlöslich und dem Kieselfluorkalium sehr ähnlich. Wie dieses ist es im Alkohol nicht löslich. Berzelius giebt an, dass es in geringer Menge in demselben auch auflöslich sei, was indessen nicht der Fall ist. In einer Auflösung von Chlorammonium ist es aber auflöslicher als in bloſsem Wasser.

Berzelius schlägt vor, die Erzeugung dieser Verbindung zu benutzen, um die Borsäure quantitativ abzuscheiden. Zu dem Ende soll man, nach ihm (Lehrbuch, 3te Auflage Bd. 10. S. 84), die borsaure Verbindung mit Fluorwasserstoffsäure übergieſsen, damit digeriren, und dann den Ueberschuss der Säure im Wasserbade abdampfen. Der Rückstand besteht dann aus einer Fluorbor- und einer Fluorverbindung. Die erstere ist in Wasser löslich, besonders wenn dieses mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht worden ist; die letztere ist darin unlöslich. Die Lösung und das Waschwasser werden concentrirt, und mit einer Lösung von essigsaurem Kali im Ueberschuss vermischt. Die Masse verdickt sich dadurch zu einem Magma, indem sich Borfluorkalium bildet. Sie wird nun mit starkem Alkohol angerührt, worin sich die essigsauren Salze auflösen. Das Borfluorkalium wird auf ein gewogenes Filtrum gebracht, mit kaltem Alkohol gewaschen, bei 100° C. getrocknet, gewogen, und aus dem Gewicht die Menge der dem Borfluorkalium entsprechenden Borsäure berechnet. Die alkoholische Lösung wird bis zur Verflüchtigung des Alkohols verdampft, und die in dem Rückstande enthaltenen Basen nach bekannten Regeln bestimmt. Das ungelöste Fluorür wird vermittelst Schwefelsäure zersetzt, und aus dem erhaltenen schwefelsauren Salze die Base bestimmt.

Eine grofse Menge von Versuchen haben aber gezeigt, dass es unmöglich ist, die Borsäure quantitativ als Borfluorkalium abzuscheiden. Es geht dies höchstens nur, wenn in einer Auflösung reine Borsäure, an keine Base gebunden, enthalten ist. Man setzt dann Fluorwasserstoffsäure zu der in wenigem Wasser aufgelösten Borsäure, verdünnt dann mit Wasser, und fügt, um die überschüssige Fluorwasserstoffsäure abzuscheiden, so lange reine kohlensaure Kalkerde hinzu, als noch ein Aufbrausen entsteht, worauf man das Ganze einige Male aufkocht und, nachdem es sich durch Stehen geklärt hat, filtrirt. Man fügt darauf essigsaures Kali und dem Volumen nach so viel Alkohol hinzu, dass dasselbe dem der Flüssigkeit gleich ist. Nachdem das Borfluorkalium sich gut abgesetzt hat, wird es filtrirt und mit starkem Alkohol ausgewaschen. Man trocknet es auf einem gewogenen Filtrum bei 100° C., wägt es, und berechnet daraus die Borsäure, die dem erhaltenen Borfluorkalium entspricht. Aber auch dieses Borfluorkalium ist nicht rein, sondern enthält Borfluorcalcium.

Ist aber die Borsäure an eine Base, namentlich an Natron gebunden, so ist die Verwandlung derselben in Borfluorkalium, um daraus die Borsäure zu berechnen, nicht gut möglich, wenn man auch genau so verfährt, wie eben angegeben ist. Bei der Behandlung einer solchen Verbindung, welche z. B. Natron enthält, wie der gewöhnliche Borax, mit Fluorwasserstoffsäure, bildet sich Borfluornatrium, das durch essigsaures Kali nicht vollständig in Borfluorkalium und beim Kochen mit kohlensaurer Kalkerde etwas zersetzt wird, wodurch eine gewisse Menge von Borfluorcalcium entsteht, das immer dann in dem Borfluorkalium enthalten ist.

Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure. — v. Kobell hat vorgeschlagen, diese Trennung dadurch zu bewirken, dass man zur Auflösung beider eine Eisenchloridauflösung hinzufügt, und das Ganze darauf durch einen Ueberschuss von kohlensaurer Kalkerde fällt.

Der Zusatz der Eisenchloridauflösung ist hierbei nicht nothwendig. Wird zu der Auflösung einer borsäurehaltigen Verbindung Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, und das Ganze in der Kälte mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde behandelt, so ist in dem Ungelösten keine Borsäure enthalten; es besteht nur aus kohlensaurer Baryterde. Phosphorsäure hingegen, sowohl im freien Zustande als auch an Basen gebunden,

wird in der Kälte vollständig durch kohlensaure Baryterde gefällt, wenn man zu der Auflösung etwas Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzufügt.

Es kann daher durch kohlensaure Baryterde die Trennung der Borsäure von der Phosphorsäure bewirkt werden. Die höchste Genauigkeit erreicht man aber dadurch nicht, da die phosphorsaure Baryterde in einer Boraxauflösung nicht ganz vollständig unlöslich ist. Digerirt man in der Kälte trockene phosphorsaure Baryterde mit einer concentrirten Lösung von Borax, so enthält nach einiger Zeit die filtrirte Lösung Spuren sowohl von Baryterde als auch von Phosphorsäure, welche letztere leicht durch molybdänsaures Ammoniak zu entdecken ist.

Behandelt man daher ein phosphorsaures und ein borsaures Salz nach einem Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in der Kälte unter öfterem Umrühren mit einem Ueberschuss von kohlensaurer Baryterde, und filtrirt nach 24 Stunden, so giebt selbst nach langem Auswaschen das Waschwasser nach dem Verdampfen einen Rückstand, und zeigt vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks Spuren von Phosphorsäure. Löst man indessen das Ungelöste, nachdem es einige Zeit ausgewaschen worden ist, in Chlorwasserstoffsäure auf, entfernt durch verdünnte Schwefelsäure die aufgelöste Baryterde, fällt dann die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, und berechnet aus dem geglühten Niederschlage die Menge der Phosphorsäure, so erhält man zwar einen Verlust an Phosphorsäure, der aber nicht bedeutend ist, so dass man nach dieser Methode doch ein der Wahrheit sich sehr näherndes Resultat erhält.

Wenn trockene phosphorsaure Ammoniak-Talkerde mit einer concentrirten Boraxauflösung längere Zeit in der Kälte digerirt wird, so kann in der filtrirten Lösung keine Phosphorsäure wahrgenommen werden. Man kann daher aus einer Auflösung, die Borsäure und Phosphorsäure enthält, letztere von ersterer auf die Weise scheiden, dass man sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia fällt, wenn nicht zugleich noch Substanzen in der Auflösung enthalten sind, welche durch Hinzufügung von Ammoniak und von einer Magnesiaauflösung niedergeschlagen werden. Der Niederschlag enthält eine wiewohl höchst geringe Menge von Borsäure. Wird die geglühte phosphorsaure Magnesia mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, so färbt sich die Flamme der letzteren nicht grün; wird sie aber in Chlorwasserstoffsäure

gelöst, so wird Curcumapapier durch die Lösung nach dem Trocknen sehr schwach gebräunt.

Man erhält also nach dieser Methode etwas Phosphorsäure mehr, als man erhalten sollte. Es ist indessen dieser Ueberschuss eben so grofs wie der Verlust, der durch die Methode vermittelst kohlensaurer Baryterde entsteht.

Trennung des Bors und der Borsäure vom Fluor. — Die Verbindung des Fluors mit dem Bor, so wie vorzüglich die Verbindungen, welche das Fluorbor mit den Fluormetallen bildet, lassen sich sehr schwer quantitativ analysiren. Am besten ist es, sie auf eine ähnliche Weise wie die Fluormetalle (S. 548) und die Kieselfluormetalle (S. 667) mit concentrirter Schwefelsäure unter Hülfe von Wärme zu zerlegen. Es wird dadurch alles Bor und alles Fluor als Fluorbor und als Fluorwasserstoff verjagt. Die Zersetzung durch Schwefelsäure erfolgt langsam. Es bleibt dann das Metall des Fluormetalls als schwefelsaures Oxyd zurück, dessen Menge dem Gewichte nach bestimmt werden kann, nachdem vorher die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure vollständig durchs Erhitzen verjagt worden ist. Man kann dann aus dem schwefelsauren Salze die ganze Zusammensetzung der Verbindung berechnen, wenn diese nicht zugleich Krystallwasser enthält.

Aus den Borfluormetallen wird durchs Glühen das Fluorbor verjagt, während das Fluormetall zurückbleibt. Aber es ist noch weit schwieriger, durch Glühen aus diesen Verbindungen reine Fluormetalle zu erhalten, als aus den Kieselfluormetallen (S. 668). Es ist dazu eine lange anhaltende und starke Hitze nöthig, weshalb die Methode, aus dem rückständigen Fluormetall die ganze Zusammensetzung zu berechnen, noch bei weitem unsicherer ist, als bei den Kieselfluormetallen.

Enthalten die Borfluormetalle Krystallwasser, so kann man die Menge desselben nur auf ganz gleiche Weise durch Bleioxyd bestimmen, wie bei den Kieselfluormetallen (S. 669).

Da die meisten Borfluormetalle sich weder durch die Hydrate der Alkalien, noch durch die kohlensauren Alkalien, selbst nicht beim Erhitzen zerlegen lassen (Theil I, Seite 622), so ist die Bestimmung des Bors als Borsäure nach keiner bis jetzt bekannten Methode möglich.

Ist in einer Auflösung Borsäure oder ein borsaures Salz neben einem Fluormetall enthalten, so ist nicht nur die quantitative

Bestimmung der Borsäure, sondern selbst die des Fluors mit solchen Schwierigkeiten verknüpft, dass sie noch nicht überwunden worden sind. Macht man die Auflösung durch Salpetersäure sauer, fügt dann ein Uebermaafs von kohlensaurer Kalkerde hinzu, erhitzt das Ganze und filtrirt, so enthält das Ungelöste nicht die ganze Menge des Fluorcalciums, die dem in der Auflösung enthaltenen Fluor entspricht. Behandelt man das Ungelöste, das aus Fluorcalcium und aus kohlensaurer Kalkerde besteht, auf die Weise wie es S. 552 und S. 556 gezeigt worden ist, so erhält man bei weitem weniger Fluorcalcium als man erhalten sollte. Es haben sich Borfluormetalle gebildet, welche durch Behandlung mit kohlensaurer Kalkerde gar nicht oder nur theilweise zersetzt werden.

Trennung der Borsäure von der Kieselsäure. — Die Borsäure kommt in mehreren Silicaten vor (Theil I, S. 909). Sie ist indessen sehr schwer in denselben zu bestimmen, besonders da sie oft nur in geringer Menge in ihnen enthalten ist.

Ist ein borsäurehaltiges Silicat durch Säuren leicht zersetzbar, wie der Datholith und der Botryolith, so hat man es gewöhnlich im fein gepulverten Zustande durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, und zwar, nach Rammelsberg, in einem verkorkten Kolben, um die Verflüchtigung der Borsäure so viel wie möglich zu verhindern. Derselbe erhitzte dann das Ganze beinahe bis zum Kochen, wodurch sich eine dicke Gallerte abschied. Ohne im Wasserbade völlig bis zur Trockniss abzudampfen, filtrirte er nach dem Erkalten und nach Verdünnung mit Wasser die Kieselsäure ab, und übersättigt die abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak (wobei zuweilen eine sehr kleine Menge von eisen- und manganhaltiger Thonerde sich abscheiden kann), worauf die Kalkerde durch Oxalsäure gefällt wurde. Die von der oxalsauren Kalkerde getrennte Flüssigkeit enthielt von den Bestandtheilen des Silicats weiter keinen, als die Borsäure. Sie wurde in einer Platinschale im Wasserbade abgedampft, wobei das sich verflüchtigende Ammoniak stets wieder ersetzt wurde; der Rückstand wurde gut ausgetrocknet, damit keine Wasserdämpfe bei stärkerem Erhitzen die Verflüchtignng von Borsäure befördern konnten. Das Erhitzen geschah in einem bedeckten Platintiegel. Die zurückbleibende Borsäure wurde nach dem Glühen und Wägen in Wasser aufgelöst, wobei eine kleine Menge von Kieselsäure zurückblieb, deren Gewicht bestimmt und von dem der Borsäure abgezogen wurde.

Die erhaltene Kieselsäure und Kalkerde wurde bei genauer Prüfung immer frei von Borsäure befunden.

Aus dem, was oben Seite 721 von der Verflüchtigung der Borsäure aus ihrer wässerigen Auflösung, selbst bei Gegenwart von Ammoniak, angeführt worden ist, ergiebt sich, dass diese Methode der Bestimmung der Borsäure keine sehr genaue sein kann. Aber man kennt keine andere, und in Ermangelung einer genauen Methode muss man sich mit dieser begnügen. Der Verlust an Borsäure wird hierbei gewiss um so geringer sein, je langsamer das Abdampfen der Flüssigkeit, und je sorgfältiger das Glühen der abgedampften Masse geschieht. Der Verlust an Borsäure, den Rammelsberg erhielt, wenn man das unmittelbar von ihm gefundene Resultat mit dem vergleicht, welches sich aus der höchst wahrscheinlichen Zusammensetzung des Minerals ergiebt, war in der That geringer, als man zu befürchten Ursache hatte.

Obgleich in der Flüssigkeit Chlorammonium enthalten war, so wurde nach dem langsamen Abdampfen derselben, beim späteren Erhitzen kein unlöslicher Borstickstoff erhalten.

Enthält ein solches Silicat noch Wasser, so kann dasselbe durch einfaches Glühen in einem Platintiegel bestimmt werden, wobei keine Borsäure verflüchtigt wird. Man hat sich durch Versuche überzeugt, dass das sich verflüchtigende Wasser rein, und frei von Borsäure ist. Es ist indessen eine ziemlich starke Glühhitze zur Entfernung des Wassers erforderlich, denn wenn der Platintiegel nur zum schwachen Glühen gebracht wird, so erleidet das Gewicht des Minerals keine Verminderung. — Das geglühte Silicat kann ferner nicht gut zur ferneren Analyse benutzt werden, da es nach dem Glühen weniger leicht durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird.

Weit schwieriger ist indessen die Untersuchung der Silicate, welche nicht leicht durch Chlorwasserstoffsäure zerlegbar sind, wie der Axinit, und die verschiedenen Arten des Turmalins. Ersterer erlangt freilich nach dem Schmelzen (wodurch er keinen Gewichtsverlust erleidet) die Eigenschaft, durch Säuren zersetzbar zu werden (Theil I, S. 603), aber da er in seiner Zusammensetzung aufser Borsäure, Kieselsäure und Kalkerde noch Thonerde, Eisenoxyd und etwas Talkerde enthält, so wird durch die Anwesenheit dieser Bestandtheile nicht nur die Bestimmung der Borsäure noch ungenauer, sondern jene Bestandtheile können bei der Untersuchung, mit etwas Borsäure ver-

bunden, abgeschieden werden, oder sie können in der borsäurehaltigen Auflösungen etwas auflöslich sein.

Um daher die Zusammensetzung eines solchen Minerals nur einigermafsen mit Sicherheit zu finden, ist es nothwendig, dass man bei einem Versuch die Borsäure gänzlich entfernt, um die meisten der übrigen Bestandtheile im reinen Zustande abscheiden zu können. Dies geschieht, indem man das fein gepulverte Mineral mit Fluorwasserstoffsäure auf die Weise zersetzt, wie es S. 647 ausführlich erörtert ist. Nach der nachherigen Behandlung mit Schwefelsäure ist dann alle Kieselsäure und alle Borsäure als Fluorkiesel und Fluorbor verflüchtigt worden, und die Basen sind im schwefelsauren Zustande zurückgeblieben, in welchem sie ihrer Menge nach mit Genauigkeit bestimmt werden können.

Die unmittelbare Bestimmung der Borsäure ist bei den genannten Silicaten so unsicher, zumal bei den nicht sehr grofsen Mengen, in welchen sie oft darin enthalten sind, dass die Resultate bei zwei verschiedenen Versuchen sehr verschieden ausfallen. Rammelsberg hat die Menge der Borsäure im Axinit sowohl im geschmolzenen als auch im nicht geschmolzenen Zustande zu bestimmen gesucht. — Der geschmolzene Axinit wurde im fein gepulverten Zustande in einem verschlossenen Kolben durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und damit erhitzt, bis sich eine Gallerte gebildet hatte. Wie bei der Analyse des Datholiths, wurde, nach der Verdünnung mit Wasser, die Kieselsäure abgeschieden, worauf sodann die getrennte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt wurde. Der Niederschlag, der Thonerde und Eisenoxyd, so wie kleine Mengen von Manganoxydul und Talkerde (aber gewiss auch noch etwas Borsäure) enthielt, wurde nach bekannten Methoden behandelt. Aus der Flüssigkeit, welche von der durch Ammoniak entstandenen Fällung abgeschieden war, wurde durch Oxalsäure die Kalkerde als oxalsaure Kalkerde niedergeschlagen, worauf dann die Flüssigkeit vorsichtig im Wasserbade abgedampft und der trockene Rückstand schwach geglüht wurde. Er enthielt aufser Borsäure noch etwas Talkerde, Chlorkalium und Kieselsäure, welche letztere beim Auflösen des Rückstandes in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt worden waren, zurückblieb. Rammelsberg suchte durch Bestimmung der übrigen Bestandtheile das richtige Gewicht der Borsäure zu erhalten. Es wurde deshalb aus der Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor gefällt, der Ueber-

schuss des Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure weggenommen, die darauf abgedampfte Masse mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure behandelt, um die Borsäure zu verjagen, und endlich die schwefelsaure Talkerde von dem schwefelsauren Alkali durch essigsaure Baryterde geschieden.

Die Methode, deren man sich nach C. G. Gmelin bedient, um die Borsäure in den Silicaten, die sich nicht durch Säuren leicht zersetzen lassen, zu bestimmen, ist folgende: Man glüht das Steinpulver mit kohlensaurem Natron, behandelt die geglühte Masse mit Wasser, und scheidet durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die aufgelösten Mengen von Kieselsäure und von Thonerde ab. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit bis zur Trockniss, übergiefst die trockene Masse mit Schwefelsäure und löst die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, dampft vorsichtig unter Erneuerung des verdampften Ammoniaks bis zur Trockniss ab, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand, und bestimmt sein Gewicht.

Rammelsberg hat diese Methode etwas modificirt. Die wässerige Auflösung des mit kohlensaurem Natron geglühten Silicats, aus welcher durch kohlensaures Ammoniak die aufgelösten Mengen der Kieselsäure und der Thonerde gefällt worden, wurde zur Trockniss verdampft, der Rückstand mit gleichen Theilen von Schwefelsäure und Wasser zerlegt, und das Ganze in einem verschlossenen Kolben mit wasserfreiem Alkohol erhitzt, nach dem Erkalten filtrirt und der Rückstand noch einige Male auf gleiche Weise mit Alkohol extrahirt. Die alkoholische Auflösung der Borsäure wurde erst mit Ammoniak übersättigt und abgedampft, darauf mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, Wasser, und dann Chlorbaryum so lange hinzugefügt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde entstand. Die filtrirte Flüssigkeit wurde sodann durch kohlensaures Ammoniak von dem Ueberschuss der Baryterde befreit, abgedampft und die abgedampfte Masse geglüht. Die geglühte Masse war aber keine reine Borsäure; sie enthielt aufser borsaurem Natron noch Chlornatrium. Nachdem ihr Gewicht bestimmt worden war, wurde sie in Wasser gelöst, und durch eine Silberoxydauflösung die Menge des Chlors bestimmt, und nach Abscheidung des überschüssigen Silberoxyds durch Chlorwasserstoffsäure das Ganze abgedampft, darauf durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure die Borsäure als Fluorbor verjagt,

das erhaltene schwefelsaure Natron dem Gewichte nach bestimmt, und dann die Menge des Chlornatriums und des Natrons im borsauren Natron berechnet, wodurch sich die Menge der Borsäure durch den Verlust ergab.

Alle diese Methoden können keine genauen Resultate geben. Es ist schon oben angeführt, dass jedes Abdampfen einer Auflösung von Borsäure, auch wenn sie freies Ammoniak enthält, mit einem bedeutenden Verlust an Borsäure verknüpft ist. Dieser Verlust ist aber noch gröfser, wenn eine alkoholische Auflösung der Borsäure abgedampft wird. Auch das Glühen der abgedampften Säure verursacht wiederum einen Verlust, besonders wenn es in feuchter Luft geschieht.

Die beste Methode, die Borsäure in Silicaten zu bestimmen, mag wohl folgende sein: Man glüht das Silicat mit kohlensaurem Natron, behandelt die geglühte Masse mit Wasser, und scheidet aus der wässerigen Auflösung die geringen Mengen von Kieselsäure und Thonerde durch kohlensaures Ammoniak ab. Dann verdampft man die Flüssigkeit bis zur Trockniss und glüht; die trockene Masse besteht aus borsaurem und kohlensaurem Natron. Nach dem Wägen behandelt man das Ganze oder einen Theil desselben, um die Kohlensäure zu bestimmen, in einem Apparate, wie er im folgenden Abschnitt S. 803 beschrieben wird, mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft dann die überschüssige Schwefelsäure, behandelt den Rückstand mit Fluorwasserstoffsäure und darauf wieder mit Schwefelsäure, um alle Borsäure als Fluorbor zu verjagen, und bestimmt die Menge des rückständigen schwefelsauren Natrons. Nach Bestimmung der Kohlensäure und des Natrons ergiebt sich die Menge der Borsäure durch den Verlust.

Durch diese Methode erhält man aber wohl besonders nur dann ein genaues Resultat, wenn die Menge der Borsäure im Silicate nicht zu gering ist. Es scheint aber die Menge der Borsäure, wenigstens in den Silicaten, die durch Säuren nicht zerlegt werden können, gewöhnlich nicht sehr bedeutend zu sein. — Dann setzt auch die Anwendung dieser Methode noch voraus, dass in der wässerigen Auflösung des mit kohlensaurem Natron geschmolzenen Silicats, nachdem dieselbe durch kohlensaures Ammoniak von aller Kieselsäure und Thonerde gereinigt worden ist, aufser Borsäure und Kohlensäure, keine andere Säure zugegen sei. Sind aber in dem Silicat noch kleine Mengen von anderen Säuren, wie z. B. von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Fluor

enthalten, so wird die Methode entweder noch complicirter oder gar nicht anwendbar. Namentlich ist schon oben S. 733 erörtert worden, dass in einer Auflösung bei Gegenwart von Borsäure das Fluor nicht quantitativ bestimmt werden kann.

Die zweckmäfsigste Analyse solcher Silicate würde dann wohl immer die sein, bei einer Menge die Basen genau zu bestimmen und die Kieselsäure und die Borsäure als Fluorkiesel und als Fluorbor zu verflüchtigen; in einer anderen Menge aber die Kieselsäure zu bestimmen, was auf die gewöhnliche Weise möglich ist, und die Borsäure dann aus dem Verluste zu finden. Aber eine Unsicherheit in den gefundenen Resultaten muss immer wegen der geringen Menge der in den Silicaten enthaltenen Borsäure, bei der complicirten Zusammensetzung derselben, entstehen.

---

## LVIII. Kohle.

Bestimmung der Kohle. — Die quantitative Bestimmung geschieht unstreitig am besten auf die Weise, dass man sie durch oxydirende Körper in Kohlensäure verwandelt und das Gewicht derselben bestimmt. Die Methode, die man hierbei befolgt, ist ganz dieselbe, welche man anwendet, wenn die Bestandtheile der organischen Körper überhaupt bestimmt werden sollen. Sie wird weiter unten (im 60sten Abschnitt dieses Bandes) umständlich beschrieben werden.

Einige Modificationen der Kohle, namentlich Diamant und Graphit, lassen sich etwas schwieriger als andere und als die Kohle in organischen Substanzen oxydiren und in Kohlensäure verwandeln. Wenn indessen in der Rothglühhitze ein Strom von Sauerstoffgas über diese Körper wie bei der Untersuchung der organischen Substanzen geleitet wird, so verwandeln sie sich ebenfalls in Kohlensäure mit Hinterlassung einer höchst geringen Menge von Asche.

Wenn Kohle von der schwarzen Modification bei Untersuchungen ausgeschieden wird, so ist es sehr unzuverlässig, sie für reine Kohle zu halten, nachdem man sie beim Ausschluss der Luft geglüht hat. Eine solche Kohle kann noch Wasserstoff und Sauerstoff, selbst bisweilen Stickstoff in nicht un-

bedeutenden Mengen enthalten, ohne dass sie sich in ihrem äufseren Ansehen wesentlich von einer reinen schwarzen Kohle unterscheidet. Diese Bestandtheile können sich oft in einer Kohle finden, die selbst einer hohen Temperatur ausgesetzt gewesen ist, denn wenn auch dadurch freilich die gröfsere Menge entweicht, so erfordert ein anderer Theil dagegen oft die höchsten Temperaturen, um ausgetrieben zu werden.

Wenn Kohle mit Substanzen verbunden oder gemengt ist, die sich durch Auflösungsmittel auflösen lassen, welche die Kohle nicht angreifen, wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure, so kann man dieselbe als unlöslichen Rückstand erhalten, und auf einem Filtrum sammeln. Sie ist dann oft schwer auszuwaschen, besonders wenn sie alkalische Chlormetalle enthält, oder mit Chlorwasserstoffsäure behandelt worden ist; auch kann sie oft noch bedeutende Mengen von unorganischen Salzen enthalten, die durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure nicht ausgezogen werden können. Das Gewicht einer solchen Kohle, besonders in einem sehr fein zertheilten Zustande, ist in jedem Fall sehr schwer zu bestimmen, da sie schneller als andere pulverförmige Körper Wassergas und andere Gasarten in bedeutender Menge absorbirt. Denn wenn sie auch mit aller Vorsicht nach einem starken Glühen beim Ausschluss der Luft unter allen Vorsichtsmafsregeln gewogen worden ist, so kann man sie doch nur in seltenen Fällen für reine Kohle halten, da sie immer noch die oben genannten Bestandtheile (und vielleicht auch noch unorganische Salze) enthalten kann. Enthält sie aber diese gasförmigen Bestandtheile, so wird auch durch das Glühen beim Ausschluss der Luft ein Theil der Kohle verflüchtigt, indem sie bei erhöhter Temperatur flüchtige Verbindungen sowohl mit Sauerstoff als auch mit Wasserstoff liefert. Da nun das Gewicht auch der unreinen ausgeschiedenen Kohle so schwer zu bestimmen ist, so ist es bei genauen Untersuchungen, wenn man die Menge des reinen Kohlenstoffs in der Kohle bestimmen will, jedenfalls sicherer, sie durch oxydirende Mittel in Kohlensäure zu verwandeln, deren Menge man wägen kann.

Trennung der Kohle in kieselsäurehaltigen Verbindungen. — Das Vorkommen der Kohle in Silicaten ist sehr selten. Es ist fast nur der Pyrorthit, welcher bedeutend viel davon enthält. Berzelius hat bei der Analyse desselben die Menge der Kohle durch den Verlust bestimmt, den eine gewogene Quantität durchs Glühen an der Luft erhält. Da aber im

Pyrorthit auch zugleich noch bedeutend viel Wasser enthalten ist, so musste eine andere gewogene Menge des Minerals in einer Retorte beim Ausschluss der Luft geglüht werden, um durch den Verlust die Menge des Wassers und anderer flüchtiger Theile zu bestimmen. Eine vollkommen genaue Bestimmung der Kohle konnte auf diese Weise nicht stattfinden.

Sehr geringe Mengen von Kohle oder von organischen Substanzen, welche durchs Glühen beim Ausschluss der Luft freie Kohle geben, sind in vielen Silicaten, namentlich in denen der Talkerde, enthalten (Theil I, S. 910). Diese werden durchs Glühen durch die sich ausscheidende Kohle schwarz. Die Quantität der Kohle, oder vielmehr der organischen Substanz in ihnen würde am besten durchs Glühen des gepulverten Silicats mit Kupferoxyd oder in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas bestimmt werden können.

Trennung der Kohle vom Chlor. — In den Verbindungen der Kohle mit dem Chlor kann man, auch wenn sie in Alkohol auflöslich sind (in Wasser sind sie fast alle unlöslich), sehr selten das Chlor auf die gewöhnliche Weise als Chlorsilber bestimmen. Solche Auflösungen werden durch eine alkoholische Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gar nicht getrübt. Selbst in den Verbindungen, die aus Kohle, Wasserstoff und Chlor bestehen, ist dies nicht, und wenn sie Chlorwasserstoff enthalten, nur selten der Fall. So geben zwar einige der Verbindungen des Chlorwasserstoffs mit den sauerstofffreien flüchtigen Oelen, in ihrer alkoholischen Auflösung mit einer alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Fällung von Chlorsilber, und der Chlorgehalt wird dann entweder ganz, oft aber auch nur theilweise gefällt, — aber andere dieser Verbindungen trüben sich durch salpetersaures Silberoxyd gar nicht.

Wenn die Verbindungen des Chlors mit Kohle, und die mit Kohle und Wasserstoff auf die Weise analysirt werden, dass man sie mit Kupferoxyd mengt und, wie in organischen Substanzen, die Kohle in Kohlensäure verwandelt, deren Menge man bestimmt, indem man sie auf die gewöhnliche Weise durch eine Auflösung von Kalihydrat absorbiren lässt, so verflüchtigt sich oft, besonders bei bedeutenden Mengen von Chlor, in der zu untersuchenden Substanz eine sehr kleine Menge von Kupferchlorür mit den Wasserdämpfen, und condensirt sich in der Chlorcalciumröhre. Dadurch wird die Bestimmung des Wassers und des Chlors ungenau.

Es ist gut, zur Bestimmung des Chlors eine besondere Menge der Substanz anzuwenden. Man mengt diese, wenn sie von festem Aggregatzustand und nicht sehr flüchtig ist, mit einer bedeutenden Menge von reiner Kalkerde (die frei von Chlor sein muss), bringt das Gemenge in eine Verbrennungsröhre und legt vor das Gemenge noch reine Kalkerde. Man erhitzt diese zuerst und darauf das Gemenge bis zum Glühen. Nach dem Erkalten löst man die Kalkerde in sehr verdünnter Salpetersäure auf, und bestimmt in der filtrirten Auflösung durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber.

Ist die organische Substanz flüssig und flüchtig, so wägt man sie in kleinen Glaskugeln mit einem langen, in eine feine Spitze sich endenden Halse auf die S. 574 erörterte Weise ab, und bringt sie in das Ende des Verbrennungsrohrs, das man mit Kalkerde anfüllt. Diese muss zuvor zum Glühen gebracht werden, ehe der hintere Theil der Röhre erhitzt wird.

Besser als reine Kalkerde wendet man zur Bestimmung des Chlors auf ähnliche Weise eine Mengung von 3 Theilen Kalkerdehydrat und einem Theile Natronhydrat an. Dadurch wird zugleich die Kohle der Substanz in Kohlensäure verwandelt, welche sich mit den Basen verbindet.

Wenn ein anderer Theil der chlorhaltigen Substanz zur Bestimmung der Kohle und des Wasserstoffgehalts angewandt werden soll, so behandelt man ihn besser mit chromsaurem Bleioxyd als mit Kupferoxyd.

Ein Brom- und Jodgehalt in kohlehaltigen Körpern wird auf eine ganz ähnliche Weise bestimmt.

Trennung der Kohle vom Phosphor. — Verbindungen der Kohle mit Phosphor sind noch nicht genau untersucht. Enthält Phosphor Kohle, so könnte man beide durchs Erhitzen beim Ausschluss der atmosphärischen Luft, vielleicht in einer Atmosphäre von Stickstoffgas, auch wohl von Kohlensäuregas (im letzteren Falle bei nicht zu hoher Temperatur) von einander trennen. Besser wäre es aber wohl, den Phosphor in der phosphorhaltigen Substanz auf eine ähnliche Weise zu oxydiren, wie dies weiter unten bei den schwefelhaltigen Substanzen beschrieben werden wird. Die entstandene Phosphorsäure kann dann nach früher beschriebenen Methoden bestimmt werden.

Trennung der Kohle vom Schwefel. — Die Verbindung des Schwefels mit der Kohle haben Berzelius und Mar-

cet (Schweigger's Jahbruch Bd. 9, S. 293) schon vor längerer Zeit auf die Weise untersucht, dass sie die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs über Eisenoxyd leiteten, das zum Glühen gebracht worden war. Es bildete sich Schwefeleisen und Kohlensäuregas, das über Quecksilber aufgefangen wurde, zugleich aber mit demselben erzeugte sich auch etwas Schweflichtsäuregas. Das Eisenoxyd wurde in eine Glasröhre gelegt, die während der Operation glühend erhalten wurde; die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs wurden dann höchst langsam und gleichförmig darüber geleitet. Dies wurde so bewerkstelligt, dass der Schwefelkohlenstoff, nachdem er in einer kleinen Retorte gewogen, und diese mit dem Theile der Glasröhre, welcher nicht glühte, verbunden worden war, durch eine kleine Lampe, welche man neben, nicht unter die Retorte setzte, verflüchtigt wurde; durch die strahlende Wärme der Lampenflamme wurde eine hinlängliche Hitze erzeugt, so dass ungefähr in jeder Minute nur eine Gasblase in die Glasglocke über Quecksilber aufstieg. Die strahlende Wärme des Ofens, in welchem die Glasröhre mit dem Eisenoxyd geglüht wurde, hielt man durch Eisenblech ab.

Nach Beendigung dieser Operation wurde das gröfstentheils in Schwefeleisen verwandelte Eisenoxyd sorgfältig mit Königswasser behandelt, und die Menge der entstandenen Schwefelsäure und des abgeschiedenen Schwefels bestimmt.

Um die Gasarten, welche in der Glocke über Quecksilber aufgefangen waren, von einander zu trennen, wurde auf folgende Weise verfahren. Man füllte ein kleines Gläschen mit einer gewogenen Menge braunen Bleioxyds, und verband es mit Handschuhleder. Man führte es dann, an einem Klaviersaitendraht befestigt in die Glocke durch das Quecksilber. Die schweflichte Säure oxydirte sich, und bildete schwefelsaures Bleioxyd. Nach 12 Stunden wurde ein zweites Glas, mit Kalihydrat gefüllt, auf dieselbe Weise hineingebracht, um das Kohlensäuregas absorbiren zu lassen. Wenn nichts mehr absorbirt wurde, und nur noch die atmosphärische Luft, die vor dem Versuche sich im Apparate befand, in der Glasglocke enthalten war, wurden die Gläser gewogen, und aus der Zunahme des Gewichts die Mengen der Schwefelsäure und der Kohlensäure gefunden. Nun liefs sich die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs bestimmen.

Zweckmäfsiger würde man jetzt die Analyse des Schwefelkohlenstoffs vermittelst Kupferoxyds statt des Eisenoxyds an-

stellen können, zumal da bei Anwendung des letztern, wenn ein grofser Ueberschuss davon genommen wird, leicht etwas Kohlenmetall entstehen könnte, was bei Anwendung von Kupferoxyd nicht zu befürchten ist. Man wendet das Kupferoxyd an, wie bei der Untersuchung schwefelhaltiger organischer Substanzen, wovon sogleich weiter unten die Rede ist.

Enthalten kohlehaltige, namentlich organische Substanzen Schwefel, so kann derselbe nach mehreren Methoden bestimmt werden.

Nach der einen Methode oxydirt man den Schwefel zu Schwefelsäure, wie man es bei seinen Verbindungen mit unorganischen Stoffen, namentlich mit Metallen thut, durch Salpetersäure, durch Königswasser oder durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatze von chlorsaurem Kali. Aus der Menge der Schwefelsäure, die man als schwefelsaure Baryterde bestimmt, berechnet man die Menge des Schwefels. Zur Oxydation des Schwefels müssen die oxydirenden Säuren von starker Concentration, die Salpetersäure als starke rauchende Säure angewandt werden. Die Verwandlung des Schwefels der organischen Substanzen in Schwefelsäure und die dabei erfolgende Zerstörung derselben geschieht jedenfalls sehr schwer; es gehört dazu eine lange und anhaltende Hitze, bei welcher flüchtige Verbindungen zum Theil verflüchtigt werden können. Sind solche flüchtige schwefelhaltige organische Substanzen von flüssigem Aggregatzustande, so wägt man sie in einer kleinen Glaskugel mit langem Halse, der sich in eine feine Spitze endet, auf die Weise ab, wie dies S. 574 bei der Abwägung der flüchtigen Chlormetalle erörtert ist. Diese bringt man vorsichtig in einen Glaskolben mit langem Halse, der die starke oxydirende Säure enthält, welche vorher schon erwärmt worden ist. Wegen der engen Spitze der kleinen Glaskugel geht die Oxydation nur langsam von Statten, und kann ohne Verlust stattfinden. — Gewisse organische Substanzen, die Schwefel enthalten, können aber allerdings durch diese Behandlung mit starken oxydirenden Säuren gar nicht oxydirt werden.

Wenn die organische Substanz von festem Aggregatzustande und nicht flüchtig ist, so mengt man sie mit dem 20 oder 30 fachen ihres Gewichtes mit einer Mischung von gleichen Theilen von reinem trockenen kohlensauren Natron und salpetersaurem Kali. Von diesem Gemenge bringt man nach und nach kleine Mengen in einen über der Spirituslampe bis zur dunklen Rothgluht gebrachten Platintiegel. Man bedeckt denselben jedesmal sogleich

mit seinem Deckel, wenn man eine kleine Menge des Gemenges hineingebracht hat, weil sonst durch die entstehende kleine Verpuffung ein kleiner Verlust verursacht werden könnte. Setzt man zu dem Gemenge noch eine gleiche Menge von reinem Chlornatrium, so wird die Verpuffung weniger heftig.

Die beste Methode, den Schwefel in organischen Substanzen, besonders auch in flüchtigen zu bestimmen, ist die, welche S. 457 beschrieben worden ist. Ist die Substanz flüssig, so bringt man sie in kleine Glaskugeln mit feiner Spitze, und schiebt diese in den Theil der Mengung von chlorsaurem und kohlensaurem Alkali, der in dem hinteren Theile der Glasröhre liegt. Bei organischen Verbindungen wendet man ein gröfseres Verhältniss von kohlensaurem Alkali und eine weit gröfsere Menge des Gemenges an. — Statt der Mengung von chlorsaurem und kohlensaurem Alkali hat man auch vorgeschlagen, eine Mengung von salpetersaurer und kohlensaurer Baryterde anzuwenden. Wenn man dann die geglühte Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, so bleibt die entstandene schwefelsaure Baryterde ungelöst, und wird ihrem Gewichte nach bestimmt. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass hierbei die Glasröhre weniger angegriffen, und also die Masse weniger durch Kieselsäure verunreinigt wird. Dahingegen lässt sich die schwefelsaure Baryterde etwas schwer aussüfsen, wenn die salpetersaure Baryterde nicht vollständig zerstört worden war; auch ist alle Kieselsäure, die durch die Einwirkung der kohlensauren Baryterde aus der Glasröhre aufgenommen worden ist, in der schwefelsauren Baryterde enthalten.

Wenn man eine schwefelhaltige organische Substanz mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd mengt, und das Gemenge dann auf die Weise behandelt, wie man organische Substanzen zu untersuchen pflegt, so wird zuvor die Kohle der Substanz in Kohlensäure verwandelt, aber den Schwefel erhält man nicht ganz als Schwefelsäure, da die Schwefelsäure in dem entstandenen schwefelsauren Kupferoxyd bei sehr erhöhter Temperatur sich zum Theil in schweflichte Säure und in Sauerstoffgas verwandelt. Man muss deshalb einen besonderen Versuch zur Bestimmung des Schwefels in der organischen Substanz anstellen, und nach Heintz die Verbrennungsröhre mit einem Kugelapparat, der mit einer Auflösung von Kalihydrat gefüllt ist (die natürlich vollkommen schwefelsäurefrei sein muss) verbinden. Die entweichende schweflichte Säure wird dadurch absorbirt, und eben so etwas

Schwefelsäure, die sich durch dieselbe bei Gegenwart von Wasser gebildet hat. Der Inhalt des Kugelapparates wird nach dem Versuche in eine geräumige Flasche, worin sich eine warme Lösung von chlorsaurem Kali in Chlorwasserstoffsäure befindet, gespült, und dann verschlossen. Das in dem Verbrennungsrohre enthaltene Gemenge von Kupferoxyd, von schwefelsaurem Kupferoxyd, von metallischem Kupfer und vielleicht von etwas Schwefelkupfer wird ebenfalls mit Chlorwasserstoffsäure und einem Zusatze von chlorsaurem Kali behandelt und darin aufgelöst, und aus beiden Auflösungen die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. — Es ist anzurathen, die Verbrennungsröhre an dem offenen Ende in eine dünne Röhre auszuziehen, diese unter einem sehr stumpfen Winkel zu biegen, und das ausgezogene Ende unmittelbar in den Kaliapparat zu leiten, und mittelst einer Kautschuckröhre darin zu befestigen, damit das sich bildende Schwefelsäurehydrat auf den Kork nicht einwirken kann.

Hat man eine mechanische Mengung von Kohle und Schwefel zu analysiren, eine Untersuchung, die bei der Analyse des Schiefspulvers von grofser Wichtigkeit ist, so kann man in den meisten Fällen den Schwefel in dem Gemenge nach einer von den so eben beschriebenen Methoden bestimmen. Aber man braucht auch nur aus dem Gemenge den Schwefel bei einer nicht sehr erhöhten Temperatur beim Ausschluss der Luft langsam zu verflüchtigen oder abzudestilliren, worauf man das Gewicht der als Rückstand bleibenden Kohle bestimmen kann. Am besten erhitzt man das Gemenge in einem Apparat, wie er S. 150 abgebildet ist, in der Glaskugel *e*, während man Wasserstoffgas darüber leitet, und sie durch die Flamme einer Spirituslampe zum Glühen bringt.

Will man bei diesem Versuche auch die Menge des abdestillirten Schwefels unmittelbar bestimmen, so kann man eine Kugelröhre anwenden, die zwei Glaskugeln enthält. In die eine bringt man das Gemenge, und nachdem man die Kugelröhre gewogen, und den Apparat zusammengestellt hat, erhitzt man die erste Kugel in einer Wasserstoffgasatmosphäre, wodurch der Schwefel abdestillirt und sich in der zweiten Kugel condensirt. Ist der Versuch beendet, und geht kein Schwefel mehr über, so lässt man das Ganze erkalten, schneidet die Kugeln von einander ab, und wägt sie einzeln.

Es ist hierbei nicht zu vermeiden, dass nicht etwas von dem Schwefel verloren geht, indem er theils von dem Gasstrom fort-

gerissen wird, theils sich auch in Schwefelwasserstoffgas verwandelt. Man vermeidet diesen Fehler, wenn man statt der zweiten leeren Kugel eine etwas weite Röhre anwendet, in welche man metallisches Kupfer bringt, entweder als Drehspähne, oder als sehr dünnes Blech, oder solches Kupfer, das man durch Reduction von Kupferoxyd vermittelst Wasserstoffgas erhalten hat. Das Kupfer wird, wenn der Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, bis zum Glühen gebracht, dann erst das Gemenge erhitzt und der Schwefel abdestillirt. Er verbindet sich mit dem Kupfer, und die Kohle bleibt zurück. Das Gewicht des angewandten Kupfers war bekannt; aus der Gewichtszunahme findet man die Schwefelmenge. Die Kohle wird unmittelbar gewogen, aber in diesem Abwägen liegt immer, wegen der grofsen hygroskopischen Eigenschaft der Kohle, die Hauptschwierigkeit bei dieser Untersuchung.

Man muss das Gemenge von Schwefel und Kohle bei 100° C. getrocknet und möglichst warm in die Kugelröhre gebracht haben. Zum Abdestilliren des Schwefels gehört aber eine ziemlich hohe Temperatur, und dennoch bleibt, selbst in einer Wasserstoffgasatmosphäre, eine geringe Menge von Schwefel hartnäckig bei der Kohle. Dadurch aber, dass man die Kohle in dem Gemenge erst bei einer Temperatur von 100° C. gewogen, und darauf einer Glühhitze ausgesetzt hat, ist sie wie oben, S. 740 schon angeführt ist, verändert worden.

Eine andere Methode, das Gemenge zu untersuchen, ist die, darüber einen Strom von trockenem Chlorgas zu leiten, der indessen ganz frei von atmosphärischer Luft sein muss. Wenn der Apparat sich ganz mit Chlorgas angefüllt hat, erhitzt man das Gemenge, wodurch Chlorschwefel abdestillirt, welcher in eine Flasche mit Wasser geleitet wird. Das Chlorgas wirkt nicht auf die Kohle, die vollständig zurückbleibt, und ihrem Gewichte nach bestimmt werden muss. Durch das überschüssige Chlorgas verwandelt der Chlorschwefel sich in Schwefelsäure, während ein Theil des Schwefels abgeschieden werden kann. Man bedient sich zu dieser Untersuchung des S. 468 abgebildeten Apparates.

Nach dieser Methode kann zwar die Menge des Schwefels, aber nicht die der Kohle, mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. Sie enthält Chlor, das erst nach längerem Liegen an der Luft aus derselben entweicht.

Nach Dumas soll man das Gemenge von Schwefel und Kohle vermittelst Kupferoxyds wie organische Substanzen ver-

brennen, die Kohlensäure auf die gewöhnliche Weise durch Kalihydratlösung absorbiren lassen, ihr Gewicht bestimmen, und dann das des Schwefels durch den Verlust finden. Aber diese Methode bietet mehrere Schwierigkeiten dar. Es ist S. 745 gezeigt worden, dass bei einer Oxydation eines schwefelhaltigen Körpers vermittelst Kupferoxyds sich schweflichte Säure bildet, die mit der Kohlensäure von der Kalilösung absorbirt wird. Man könnte diese absorbiren lassen, wenn man die Gasarten erst durch eine Röhre leitete, die mit braunem Bleioxyd gefällt ist, aber den Kohlengehalt des Gemenges aus der durch Oxydation erhaltenen Kohlensäure zu bestimmen, giebt bei den meisten Untersuchungen kein richtiges Resultat, weil in dem Gemenge fast immer die Kohle nicht so rein ist, als wenn sie vor der Mengung sehr stark durchglüht worden ist, sondern noch Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Hat sie daher ein mehr rothbraunes Ansehn, so soll sie noch eine grofse Menge Ulminsäure enthalten. Diese ist löslich in einer Auflösung von Kalihydrat. Man kocht daher, nachdem man die ganze Menge des Kohlenstoffs gefunden hat, das Gemenge von Schwefel und Kohle mit Kalihydratlösung; Schwefel und Ulminsäure lösen sich auf; die reine Kohle bleibt ungelöst zurück. Diese bringt man aufs Filtrum, wäscht sie aus, trocknet sie bei 100° C. und wägt sie. Die gefundene Menge wird von der durch die Verbrennung gefundenen Kohle abgezogen und der Rest als Kohle aus der Ulminsäure berechnet. Letztere soll nach Dumas 57 Proc. Kohle enthalten, woraus der Gehalt an Ulminsäure abgeleitet wird. Dieser, zur Kohlenmenge addirt, giebt durch den Verlust den Schwefelgehalt. — Aber diese Methode kann kein genaues Resultat geben. Man kann auch die Kohle, welche mit Kalilösung behandelt worden ist, nicht als reine Kohle ansehen; sie enthält immer noch Sauerstoff und Wasserstoff, und die in Kali auflösliche Masse, welche Ulminsäure sein soll, enthält nicht 57 Proc. Kohle.

Nach Ure soll man aus dem Gemenge von Kohle und Schwefel letzteren durch Kalihydratlösung ausziehen, die ungelöste Kohle waschen, trocknen und wägen, und den Schwefelgehalt durch den Verlust finden. Nach Bolley soll man sich dazu einer Auflösung des schweflichtsauren Natrons bedienen; Marchand hat aber gezeigt, dass man dadurch ein wenig genaues Resultat erhält, und dass der Kohlengehalt nach dieser Methode zu grofs ausfällt; es ist nicht entschieden, ob Schwefel in beträcht-

licher Menge bei der Kohle zurückbleibt, oder ob diese von dem angewandten Salze einen Theil hartnäckig zurückbehält. — Eben so wenig erhält man befriedigende Resultate, wenn man aus dem Gemenge den Schwefel durch Terpenthinöl, durch Schwefelkohlenstoff, oder durch eine Auflösung desselben in Alkohol ausziehen will.

Von allen diesen Methoden ist unstreitig die zuerst angeführte, den Schwefel durch erhöhte Temperatur abzudestilliren, und ihn als Schwefelkupfer zu bestimmen, die, welche die besten Resultate giebt, obgleich auch sie nicht vollkommen genau ist.

Sicherer noch ist es, den Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, und diese als schwefelsaure Baryterde zu bestimmen, eine Methode, die bei der Untersuchung des Schiefspulvers Gay-Lussac vorgeschlagen hat. Sie hat sich auch bisjetzt von allen Methoden am meisten bewährt, und wird daher fast allgemein angewandt.

Nach dieser Methode von Gay-Lussac wendet man entweder das Schiefspulver unmittelbar an, oder man nimmt dazu die Mengung von Schwefel und Kohle, die man nach Behandlung einer gewogenen Quantität derselben mit Wasser als Rückstand erhalten hat. Bei allen Untersuchungen des Schiefspulvers wird der Salpeter durch Auswaschen des Pulvers mit Wasser, und Abdampfen der erhaltenen Auflösung bis zur Trockniss erhalten. Man bekommt auf diese Weise ein genaues Resultat, und von den Gemengtheilen des Schiefspulvers ist der Salpeter am einfachsten und genausten zu finden. Es ist nur etwas viel Wasser erforderlich, um ihn vollständig aus dem Rückstande auszuziehen. Das Abdampfen der Auflösung und des Waschwassers muss bei gelinder Hitze bewerkstelligt werden. Das abgedampfte Salz kann man, ohne eine Zersetzung desselben zu befürchten, bei gelinder Hitze schmelzen, wenn man dabei mit Vorsicht verfährt. — Der ausgelaugte Rückstand kann gewogen werden, wenn man eine Controle für die Untersuchung haben will. Man schreibt fast allgemein vor, dies bei 100° C. zu bewerkstelligen. Da aber hierbei ein geringer Verlust an Schwefel stattfinden kann, so ist es nach Marchand besser, das Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure vorzunehmen. Eben so wird vor dem Wägen das Schiefspulver selbst getrocknet, das zum Versuche angewandt wird.

Zur Bestimmung des Schwefels im Schiefspulver, wendet

man am besten eine neue Menge desselben an. Man mengt 5 Grammen des Pulvers mit dem gleichen Gewichte von kohlensaurem Kali (oder kohlensaurem Natron) das wenigstens rein von jeder Spur von Schwefelsäure sein muss, fügt dann noch 5 Grm. Salpeter und 20 Grm. reines Chlornatrium hinzu. Das innige Gemenge setzt man im Platintiegel einer anhaltenden Glühhitze aus, bis die Masse weifs geworden ist. Der Zusatz von kohlensaurem Alkali ist nöthig, damit sich kein Schwefel verflüchtigen kann; das Chlornatrium wird hinzugefügt, um die Verbrennung minder heftig zu machen. Der Platintiegel wird hierbei nicht angegriffen. Das Gemenge verbrennt ganz ruhig und wird weifs. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, und durch Salpetersäure oder besser durch Chlorwasserstoffsäure etwas übersäuert, und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Gay-Lussac schlägt zwei Methoden zur Fällung vor; entweder die gewöhnliche, dass man die Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde nach dem Glühen wägt, oder eine zweite, welche er selbst bei sehr vielen Gelegenheiten mit vielem Vortheil angewandt hat, und die nach seinem Vorschlage in Frankreich jetzt überhaupt sehr gebräuchlich ist, nämlich die Fällung der Schwefelsäure durch eine gemessene Menge einer Chlorbaryumlösung, deren Stärke genau bekannt ist.

Hat man den Salpeter und den Schwefel bestimmt, so findet man die Kohle durch den Verlust, und diese Methode der Bestimmung der Kohle ist unstreitig die zweckmäfsigste und giebt die genauesten Resultate.

Hat man Schiefspulver durch Wasser ausgelaugt, und das rückständige Gemenge von Schwefel und Kohle gewogen, so kann in diesem auf eine gleiche Weise die Menge des Schwefels bestimmt werden.

Trennung der Kohle von den Metallen und besonders von dem Eisen. Analyse des Roheisens und anderer Eisenarten. — Wir kennen nur wenige Verbindungen von Kohle mit Metallen; die wichtigsten sind unstreitig die Verbindungen der Kohle mit dem Eisen, deren Kenntniss in technischer Hinsicht von Interesse sein kann.

Durch Behandlung der kohlehaltigen Eisenarten mit nicht oxydirenden Säuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure, erhält man dem Volumen nach weniger Wasserstoffgas, als wenn man eine gleiche Menge von rei-

nem, nicht kohlehaltigem Eisen mit denselben Säuren behandelt. Es verbindet sich im ersteren Fall ein Theil der Kohle des Eisens mit dem Wasserstoff zu gasförmigem Kohlenwasserstoffgas und zu einem ölartigen Kohlenwasserstoff, der mit dem reinen Wasserstoffgas entweicht, und zum Theil als eine Oelhaut die Oberfläche des Wassers überzieht, durch welche das Gas geleitet wird; es bleibt daher nach der Auflösung des Eisens lange nicht die ganze Menge der Kohle zurück. Diese ist in sehr fein zertheiltem Zustand, und von zweierlei Art. Ein Theil der Kohle ist nämlich von humusartiger Beschaffenheit, und dieser war zusammen mit der Kohle des entstandenen ölartigen und des gasförmigen Kohlenwasserstoffs chemisch mit dem Eisen als Kohleneisen verbunden; ein anderer Theil der Kohle ist aber nur mechanisch mit dem Eisen gemengt gewesen; er war im flüssigen Eisen aufgelöst und hat sich beim Erkalten als Graphit abgeschieden.

Löst man das kohlehaltige Eisen in Salpetersäure oder in Königswasser auf, so wird neben Stickstoffoxyd auch kohlensaures Gas entwickelt, und es bildet sich eine stickstoffhaltige braune humusartige Materie.

Will man daher den Kohlegehalt unmittelbar und nicht durch den Verlust bestimmen, so darf das kohlehaltige Eisen weder auf Kosten des Wassers mit Hülfe von nicht oxydirenden Säuren, noch durch Salpetersäure oxydirt werden.

Die Bestimmung des Kohlegehalts des Eisens kann entweder auf nassem oder auf trockenem Wege geschehen. Durch jene Bestimmungsart bekommt man die Kohle unmittelbar, durch diese erhält man sie als Kohlensäure, deren Gewicht man bestimmt, nachdem sie vorher durch Kalihydratlösung absorbirt worden war.

Bei der Analyse der Eisenarten ist die Zerkleinerung derselben mit Schwierigkeiten verbunden. Bei Anwendung einiger Methoden ist diese freilich nicht nothwendig, aber gerade die besten Methoden der Analyse erfordern eine sorgfältige Zerkleinerung. Beim Gusseisen geschieht diese ziemlich leicht, indem man dasselbe auf einem Ambofs zu mäfsig feinen Körnern zerschlägt, und diese in einem Stahlmörser weiter behandelt; das feinste Pulver wird dann noch abgesiebt. Beim Sieben muss man vorsichtig sein; denn mengt sich das Eisenpulver mit organischen Materien des Haarsiebes oder des Linon, durch welches man dasselbe gebeutelt hat, so wird der Kohlegehalt des Eisens bei der Analyse scheinbar vermehrt. Am besten ist es,

das Pulver des Eisens durch ein Blechsieb mit sehr feinen Löchern zu sieben. — Die weichen Arten des Eisens lassen sich indessen auf diese Weise nicht pulvern. Diese werden zuerst blank gefeilt, und dann setzt man das Feilen vermittelst einer guten Feile fort, und sammelt die Feilspäne auf untergelegtem Papier. Es ist dies eine lange dauernde und beschwerliche Arbeit.

Die älteren Methoden der Analyse des kohlehaltigen Eisens verdanken wir Berzelius. Er hat deren mehrere angegeben.

Nach der ältesten Methode schmelzt man eine nicht unbedeutende Menge von Chlorsilber zu einem Kuchen mit glatter Oberfläche, und bringt diesen in ein Gefäfs mit Wasser, welches durch eine Glasplatte gegen den Zutritt der Luft geschützt werden kann. Hierauf legt man das zur Untersuchung bestimmte gewogene Stück des kohlehaltigen Eisens auf das Chlorsilber. Das Chlorsilber wird durch das Eisen reducirt, welches sich dadurch in Eisenchlorür verwandelt und auflöst. Die Kohle bleibt auf dem zum Theil reducirten Silberkuchen liegen; sie kann leicht abgeschieden und auf einem gewogenen Filtrum gesammelt werden. Die sichere Bestimmung dieser Kohle ist schwierig. Jedenfalls muss man sie lange und anhaltend bei 100° C. und selbst bei einer noch etwas höheren Temperatur, bei 130° C., trocknen. Man behandelt sie darauf auf die Weise, wie es weiter unten S. 758 wird erörtert werden. — Die Operation dauert lange Zeit, wenn das Stück Eisen dick ist. Man muss einen Ueberschuss von Chlorsilber (mehr als 5⅓ Theile auf einen Theil Eisen) anwenden. Es ist hierbei nothwendig, den Zutritt der Luft abzuhalten, da durch Einwirkung derselben aus der Auflösung des Eisenchlorürs Eisenoxydhydrat abgeschieden und mit der Kohle gemengt werden kann. Wenn man aber einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zu dem Wasser setzt, so ist dies nicht zu befürchten, auch wird dadurch die Operation beschleunigt; doch muss der Zusatz der Chlorwasserstoffsäure immer nur so gering sein, dass diese nicht auflösend auf das Eisen wirken kann. — Auf diese Weise können auch andere Metalle, aufser Eisen, wenn dieselben nur das Silber aus dem Chlorsilber reduciren können, auf fremde Beimengungen untersucht werden, wobei diese leicht quantitativ zu bestimmen sind.

Nach einer zweiten Methode von Berzelius behandelt man eine gewogene Menge des kohlehaltigen Eisens in einem solchen Apparate, wie er S. 217 abgebildet worden ist, mit trocke-

nem Chlorgas. Man bringt das Eisen zum Glühen, und sucht das entstehende Eisenchlorid aus der Kugel zu sublimiren; es bleibt die Kohle zurück und sie kann dem Gewichte nach bestimmt werden. Hierbei muss man vermeiden, dass neben dem Chlorgas etwas Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft über das glühende Eisen streicht, weil dadurch Kohle als Kohlenoxydgas oder Kohlensäuregas leicht verflüchtigt werden kann.

Diese Methode ist indessen sehr unbequem. Das sich verflüchtigende Eisenchlorid schmilzt, kann zwar durch die Flamme einer Spirituslampe von einer Stelle zur anderen fortgetrieben werden, verstopft aber sehr leicht die Röhren, wenn diese nicht von einem ziemlich bedeutenden Durchmesser sind.

Da es schwer ist, das Chlorgas ganz frei von jeder Spur von Sauerstoffgas oder vielmehr von atmosphärischer Luft zu erhalten, so kann man sich vielleicht mit gröfserem Vortheil des Broms bedienen; man müsste dann eine gewogene Menge des zu untersuchenden kohlehaltigen Eisens in ein Gefäfs legen, mit Wasser übergiefsen und Brom hinzufügen. Es bildet sich hierdurch Eisenbromid, und die Kohle bleibt zurück; sie kann von der Auflösung abfiltrirt und auf einem gewogenen Filtrum getrocknet werden. Es ist dann aber nothwendig, das Eisen zu pulvern oder wenigstens in kleinere Stücke zu zerschlagen. — Statt des Chlors oder des Broms kann man auch das Jod auf dieselbe Weise wie das Brom anwenden.

Eine andere Methode, die Berzelius vorschlägt, ist die, das kohlehaltige Eisen bis zum Glühen zu erhitzen, während man einen Strom von Sauerstoff langsam darüber leitet. Das Eisen verwandelt sich in Oxyd und in Oxyd-Oxydul, und die Kohle in Kohlensäuregas, welches man vorsichtig durck Kalkwasser oder durch Barytwasser oder durch eine Auflösung von Kalihydrat so lange strömen lässt, bis diese nichts mehr davon absorbiren.

Berzelius hat noch eine vierte Methode vorgeschlagen, um die Kohle in einem kohlehaltigen Eisen zu bestimmen (Poggendorff's Annal., Bd. 27, S. 121). Das Eisen wird, nachdem es möglichst in Feilspäne verwandelt worden ist, mit Wasser übergossen, und dieses in kleinen Portionen mit einer Mengung von Wasser und von Salpetersäure vermischt, welche rein von Chlorwasserstoffsäure und salpetrichter Säure sein muss. Das Verhältniss zwischen Wasser und Salpetersäure ist gleichgültig; die Operation geht leichter von Statten, wenn die Menge

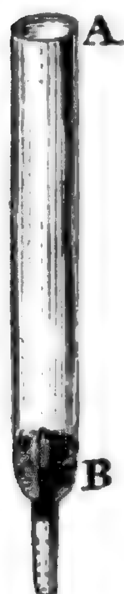
des Wassers nicht zu grofs ist. Das Gemenge erwärmt sich und die Temperatur kann ohne Schaden bis auf + 50° C. steigen; die Lösung geht dabei desto rascher vor sich. Sobald die Säure gesättigt ist, beginnt die Lösung zu erkalten, wenn man auch bei fernerem Zusatze von Säure das Umrühren fortsetzt. Ist die Lösung ziemlich concentrirt, so giefst man sie ab, und behandelt den Rückstand aufs Neue mit einem Gemenge von Salpetersäure und Wasser. Man muss indessen die Eisenfeilspäne nicht zu lange, z. B. nicht 5 bis 6 Stunden, mit der gesättigten Lösung stehen lassen, denn sonst erhält man eine blaue zusammengebackene Masse, auf die ein neuer Zusatz von Säure nur langsam einwirkt. Die Säure färbt sich während der Operation trübe gelblich, und die Flüssigkeit, in welcher fein zertheilte Kohle schwebt, wird, wenn diese sich abgesetzt hat, blassgrau. Während der Operation entwickelt sich kein Gas. Es wird salpetersaures Ammoniak und salpetersaures Eisenoxydul gebildet, und die Kohle nebst fremden Legirungen, welche in dem Eisen enthalten sein könnten, so wie Kieselsäure, wenn das Eisen Kiesel enthält, bleiben zurück. Die Auflösung geht sehr schnell vor sich, wenn die Eisenfeilspäne stets umgerührt werden. Nachdem die Auflösung einmal bewerkstelligt ist, kann sie recht stark erhitzt werden, fast bis zur Siedhitze, ohne dass sich Eisenoxyd bildet und Stickstoffoxydgas entwickelt wird. — Die Auflösung, nachdem die ungelösten Stoffe von ihr getrennt worden sind, wird mit Salpetersäure gekocht, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln. Die rückständige Kohle wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und so behandelt, wie die vermittelst Chlorsilber ausgeschiedene.

Die beste Methode der Untersuchung der Eisenarten, welche Berzelius vorgeschlagen hat (Pogg. Ann. Bd. 46, S. 42), ist folgende: Das Eisen wird gepulvert, da die Operation in dem Maafse schneller geht, als die Vertheilung gröfser ist. Hierauf wird eine gewogene Menge mit einer Auflösung von Kupferchlorid digerirt, die mehr als hinreichend ist, um es in Eisenchlorür zu verwandeln. Bei einer Temperatur von etwa 50° C. ist dies nach 24 Stunden geschehen, wenn nicht das Eisen in zu grofsen Stücken angewandt wird. (Nach Karsten muss hierbei eine erhöhte Temperatur sorgfältig vermieden werden.) Mittelst eines Glasstabes erkennt man leicht, ob noch harte Körner vorhanden sind. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und auf eine weiter unten zu beschreibende Weise filtrirt. Es bildet sich kein

Kupferchlorür, wenn die Kupferchloridauflösung frei von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure ist, besonders auch wenn Wärme vermieden wird. Das zurückgebliebene mit Kohle gemengte ausgefällte Kupfer wird von Neuem mit Kupferchloridauflösung übergossen, welche diesmal concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure gemengt angewandt werden muss; damit wird es digerirt, bis das Kupfer als Chlorür sich in der Säure aufgelöst hat.

Die zurückgebliebene Kohle wird filtrirt. Berzelius schlägt dazu folgenden Apparat vor (Fig. 17.), der auch zum Filtriren der Kohle, welche durch die anderen Untersuchungsmethoden erhalten worden, anwendbar ist. In das ausgezogene Ende der Röhre *AB* legt man bei *B* eine zusammengedrückte Masse Asbest, die vorher mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, ausgewaschen und geglüht worden ist. Statt des Asbestes kann man Platinschwamm anwenden, der aber auch vorher mit Schwefelsäure ausgekocht, gewaschen und geglüht worden sein muss. Hierdurch wird die Auflösung filtrirt. Nachdem die Flüssigkeit durchgelaufen, und alles in das Rohr gespült worden ist, wird die auf dem Asbest oder Platinschwamm befindliche Kohle erst mit Wasser, dann mit Chlorwasserstoffsäure, um das Chlorür aufzulösen, und endlich wieder mit Wasser ausgewaschen, um alle Chlorwasserstoffsäure zu entfernen.

Fig. 17.




Kommt es nun nicht auf die äufserste Genauigkeit an, so wird der Rückstand bei einer Temperatur von 130° C. getrocknet. Wenn das Gewicht der Röhre und des Abestes oder des Platins vorher bekannt sind, so erhält man durch die Wägung der Röhre das Gewicht des Rückstandes. Man nimmt alsdann so viel davon, als man frei von Asbest oder Platin erhalten kann, wägt es, verbrennt die Kohle und analysirt den Rückstand.

Aber diese Bestimmung der Kohle ist niemals vollkommen richtig, wie sich dies schon aus dem ergiebt, was S. 740 über die Bestimmung der Kohle überhaupt gesagt worden ist. Wird die Masse in der Röhre erhitzt, sowohl in atmosphärischer Luft als auch in Sauerstoffgas, so giebt sie immer Producte der trockenen Destillation, welche beweisen, dass sich eine Verbindung von Kohle und Wasserstoff, vielleicht auch mit Sauerstoff bildet, wenn die mit dem Eisen chemisch verbundene Kohle ausgeschieden wird. Wird ferner diese ausgeschiedene Kohle, nach-

dem man sie im luftleeren Raume getrocknet hat, an die Luft gebracht, so condensirt sie in ihren Poren Luft und Wasser mit einer solchen Kraft, dass sie sich erwärmt.

Man thut deshalb besser, die zurückgebliebene Kohle mit dem Asbeste oder dem Platin herauszunehmen, sie mit Kupferoxyd zu mengen und wie eine organische Substanz in einem Glasrohr, durch welches man Sauerstoffgas leitet, zu oxydiren. Man braucht hierzu die Kohle nicht vollständig zu trocknen, muss aber das entstehende Kohlensäuregas durch eine Röhre von Chlorcalcium leiten, ehe es von einer Kalihydratauflösung absorbirt wird. Die Beschreibung des Apparates wird weiter unten (beim Wasserstoff) bei Gelegenheit der Untersuchung organischer Substanzen, ausführlich beschrieben werden.

Fuchs hat die Methode, aus dem kohlehaltigen Eisen die Kohle durch Kupferchlorid abzuscheiden, in so fern abgeändert, als er statt des Kupferchlorids Eisenchlorid anzuwenden vorschlägt. Er löst Eisenchlorid in Wasser auf, sättigt die freie Säure der Auflösung mit kohlensaurer Kalkerde, und übergiefst damit das zu prüfende Eisen. Dieses wird aufgelöst, während das Chlorid sich in Chlorür verwandelt. Mit der Kohle fällt indessen zugleich ein Niederschlag von schlammigem Eisenoxyd, der durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden muss.

Berthier (*Annales des Mines, 3me Série, T. III. pag.* 209) hat aufser diesen Methoden noch eine andere angegeben, welche den Vortheil hat, dass man durch sie den Kohlengehalt im Eisen auch dann noch mit Sicherheit bestimmen kann, wenn dasselbe Kiesel enthält; in welchem Falle man, nach Berthier, den Kohlengehalt zu gering erhält, wenn man sich der Analyse vermittelst Chlor, Brom oder Jod bedient. Diese Methode besteht darin, dass das Eisen durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt wird, indem man es beständig befeuchtet erhält, und dass das entstandene Oxyd durch Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird, wobei die Kohle und die entstandene Kieselsäure ungelöst zurückbleiben. Wenn man mit nicht sehr grofsen Mengen in ziemlich grofsen Gefäfsen arbeitet, so findet keine wahrnehmbare Temperaturerhöhung statt, und es ist keine Entwickelung von Wasserstoffgas zu bemerken, so dass das Eisen und der Kiesel sich nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, und nicht auf Kosten des Wassers oxydiren. Die Erfahrung hat auch bewiesen, dass man

nach dieser Methode die gröfste Menge von Kohle aus dem Eisen erhält.

Zu der Operation sind acht Tage nöthig, wenn man mit ungefähr 10 Grammen des kohlehaltigen Eisens arbeitet; sie ist indessen desto schneller beendet, je feiner das Eisen gepulvert worden ist. Wenn das Eisen sehr spröde ist, wie das weifse Gusseisen und der gehärtete Stahl, so stöfst man es in einem Mörser von Gusseisen; man siebt es und reibt es in einem Achatmörser. Ist hingegen das Eisen mehr oder weniger geschmeidig, wie das graue Roheisen, so verwandelt man es in Feilspäne, wozu man sich indessen einer sehr harten und feinen Feile bedienen muss. Man legt dann ungefähr 10 Grammen der Eisenfeile in eine weite Abdampfschale von Porcellan, befeuchtet sie mit Wasser und lässt das Ganze ruhig stehen. Am anderen Morgen findet man das Eisen mit einer grofsen Menge von Rost bedeckt; man befeuchtet es von neuem, zerreibt es, giefst Wasser hinzu, schlämmt das entstandene Eisenoxyd ab, und lässt das nicht oxydirte Eisen sich oxydiren, indem man Sorge trägt es immer feucht zu erhalten. Wenn die Oxydation vollendet ist, so setzt man zu allen Flüssigkeiten und den Eisenoxydabsätzen Chlorwasserstoffsäure im Uebermaafse, dampft Alles beinahe bis zur Trockniss ab, behandelt den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht ihn aus. Es ist gut, denselben nach dem Trocknen beim Ausschluss der Luft zu erhitzen und dann zu wägen. Man glüht ihn darauf in einem kleinen Platintiegel beim Zutritt der Luft so lange, bis alle Kohle verbrannt ist, und wägt den Rückstand; die Menge der Kohle findet man dann durch den Verlust. Der Rückstand ist Kieselsäure. Enthält diese Schuppen von Graphit, so werden diese auf eine weiter unten zu beschreibende Weise getrennt.

Eine sehr kleine Menge einer Säure beschleunigt die Oxydation des Eisens durch die Luft sehr; da indessen dadurch etwas Wasserstoffgas entwickelt wird, so entsteht ein kleiner Verlust an Kohle, und man muss sie daher nicht anwenden. Aber man kann zu dem Wasser, welches zum Anfeuchten des Eisens gebraucht wird, etwas Chlornatrium setzen, wodurch die Oxydation ohne die geringste Wasserstoffgasentwickelung beschleunigt wird.

Bei der Bestimmung des Kohlegehalts des Eisens muss durchaus berücksichtigt werden, in welchem Zustande sich die Kohle im Eisen befindet. In den grauen Arten des Roheisens

ist ein Theil der Kohle chemisch mit dem Eisen zu Kohleneisen verbunden, ein anderer Theil der Kohle aber ist als reine krystallinische Kohle (Graphit) mit dem Eisen nur mechanisch vereinigt. Auf diesen Unterschied hat Karsten zuerst aufmerksam gemacht. Um nun die Menge des Graphits in einem Roheisen auszumitteln, löst man, nach Karsten, eine gewogene Menge von diesem in Salpetersäure, zu welcher etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt worden ist, auf, oder auch in blofser Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure. Der Rückstand enthält dann die krystallinische Kohle (Graphit) und eine extractivstoffartige (humusartige) Kohlenverbindung, die von der Kohle des Kohleneisens herrührt. Es ist dies ein Theil der mit dem Eisen chemisch verbunden gewesenen Kohle, ein anderer Theil ist als Kohlensäure, oder hat man zur Auflösung Chlorwasserstoffsäure oder verdünnte Schwefelsäure angewandt, als gasförmiger und ölartiger Kohlenwasserstoff entwichen. Ein Theil des letzteren findet sich noch im humusartigen Rückstande, entweicht aber durchs Trocknen. Die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesene Kohle ist bei der Behandlung mit nicht oxydirenden Säuren in flüchtige Kohlenwasserstoffarten und in die humusartige Materie zerfallen. In dieser findet man noch Kieselsäure und einige Oxyde, deren Metalle mit dem Eisen verbunden waren. Man übergiefst den Rückstand mit einer Auflösung von reinem Kalihydrat und kocht ihn damit, am besten in einer Platinschale, wodurch die extractivstoffartige Kohlenverbindung und auch die Kieselsäure, wenn diese vorhanden ist, aufgelöst wird; der Graphit wird hingegen nicht davon angegriffen. Nach dem Aussüfsen muss man den Rückstand noch mit Chlorwasserstoffsäure behandeln, um ihn vollkommen zu reinigen; er wird darauf ausgewaschen, bei ungefähr 120° C. getrocknet und gewogen. — Hat man nun durch die Methode vermittelst des Chlorsilbers, des Chlorgases, des Kupferchlorids, oder durch andere oben beschriebene Methoden den ganzen Gehalt an Kohle in einem anderen Theile des Eisens bestimmt, so braucht man nur die Menge des Graphits hiervon abzuziehen, um die Menge der Kohle zu erfahren, welche mit dem Eisen zu Kohleneisen chemisch verbunden war. Es ist hier indessen zu berücksichtigen, dass die durch die verschiedenen Methoden ausgeschiedene Kohle noch Kieselsäure und andere Substanzen enthalten kann, die quantitativ bestimmt und vom Gewichte der Kohle abgezogen werden müssen. Es wird

von der Bestimmung dieser Bestandtheile sogleich weiter unten die Rede sein.

Der Graphit, oder die mit dem Eisen mechanisch gemengte Kohle ist gewöhnlich von einem sehr fein zertheilten Zustande. Obgleich die mit dem Eisen chemisch verbunden gewesene Kohle sich leicht beim Zutritt der Luft verbrennen lässt, der Graphit aber eine sehr hohe Temperatur zur Verbrennung erfordert (Theil I, S. 625), so können beide Arten der Kohle nicht durch mäfsiges Glühen beim Zutritt der Luft getrennt werden, wie man früher vorgeschlagen hatte. In dem sehr fein zertheilten Zustande verbrennt ein Theil des Graphits gemeinschaftlich mit der anderen Kohle.

Genauer aber als nach allen beschriebenen Methoden, nach welchen man den Kohlegehalt des Eisens unmittelbar finden kann, bestimmt man denselben, wenn man ihn vollständig zu Kohlensäure oxydirt, und diese wägt, nachdem sie von Kalihydratlösung absorbirt worden ist. Regnault, der diese Methode zuerst anwandte (*Ann. de Chimie et de Physique* Bd. 70, S. 107), schreibt vor, das Gusseisen, nachdem es in ein feines Pulver verwandelt worden ist, mit der 12- bis 14fachen Menge von chromsaurem Bleioxyd zu mengen. Von dem Gemenge wird ungefähr der dritte oder vierte Theil abgenommen, das Uebrige mit einer dem angewandten Eisen gleichen Menge von chlorsaurem Kali vermischt, dieses in ein Verbrennungsrohr gebracht, wie es zu organischen Analysen angewandt wird, und das zuerst abgenommene Gemenge davor gelegt. Anfangs wird der nicht mit chlorsaurem Kali gemengte Theil erhitzt, und dann nach und nach der andere; man verstärkt die Hitze so, dass das Bleioxyd schmilzt. Die entstandene Kohlensäure wird darauf durch Kalihydratlösung absorbirt, und bei der ganzen Operation so verfahren, wie es weiter unten bei Beschreibung der Analysen organischer Substanzen umständlich wird beschrieben werden.

Kudernatsch (Journ. für prakt. Chem. Bd. 40, S. 499) fand, dass bei dieser Methode aus dem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali neben Sauerstoffgas auch etwas Chlorgas sich entwickelt, was schon früher Marignac beobachtet hatte. Da dies von der Kalilösung mit dem Kohlensäuregas absorbirt wird, so wird dadurch der Gehalt der Kohle im Eisen erhöht. Kudernatsch schlägt daher vor, das gepulverte Kohleneisen nur mit reinem Kupferoxyd zu mengen, und dieses Gemenge in einem Verbrennungsrohr zu erhitzen.

Diese Abänderung der Methode führt zwar weit langsamer zum Ziel, als die vermittelst chromsauren Bleioxyds und chlorsauren Kali's, ist aber bei weitem genauer. Jedenfalls ist die Analyse des kohlehaltigen Eisens wohl am besten auf die Weise auszuführen, dass man dasselbe im gepulverten Zustande mit Kupferoxyd mengt, und das Gemenge glüht, während ein langsamer Strom von Sauerstoffgas über das glühende Gemenge geleitet wird. Der hierzu erforderliche Apparat wird weiter unten bei der Beschreibung der Analyse organischer Substanzen beschrieben werden.

Wenn man nach diesen Methoden die Kohle des Eisens vollständig in Kohlensäure verwandelt, deren Gewicht man bestimmt, so erfährt man dadurch den ganzen Kohlegehalt des Eisens. Um nun zu wissen, wie viel davon eingemengte Kohle (Graphit) und wie viel mit dem Eisen chemisch verbundene Kohle sei, wird eine andere Menge des Eisens in Säuren aufgelöst, und der humusartige Rückstand auf die oben Seite 758 angeführte Weise mit Kalihydratlösung gekocht. Die erhaltene Menge des Graphits wird von der ganzen erhaltenen Menge der Kohle abgezogen.

Da in den kohlehaltigen Eisenarten die anderen Bestandtheile in noch kleinerer Menge, als die Kohle, enthalten sind, und es doch oft von Wichtigkeit sein kann, die Menge derselben genau zu wissen, so ist es gut, zur Bestimmung eines jeden dieser Bestandtheile eine eigene Untersuchung zu unternehmen.

Der Gehalt an Schwefel ist, nach Karsten, auch bei dem rothbrüchigsten Eisen so unbedeutend, dass er, nach Oxydation des Eisens durch Königswasser, nicht mit Zuverlässigkeit durch Auflösungen von Baryterdesalzen ausgemittelt werden kann. Um daher den Gehalt an Schwefel zu bestimmen, ist es besser, das Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, und die ganze Schwefelmenge desselben als Schwefelwasserstoffgas zu verflüchtigen. Zu dieser Untersuchung muss man eine Quantität von wenigstens 5 Grammen Eisen anwenden, welches bis zur Gröſse eines Hirsekorns zerstückt wird. Man löst es in einem solchen Apparate, wie er S. 462 abgebildet ist, ohne Wärme dabei anzuwenden, langsam auf. In den Flaschen befindet sich eine metallische Auflösung, am besten Kupferchloridauflösung. Die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt bei sehr langsamer Entwickelung desselben schon in der ersten Flasche voll-

ständig; es ist daher nicht nöthig, mehr als zwei Flaschen mit dem Apparat in Verbindung zu bringen. Die Roheisenarten erfordern 10 bis 14 Tage, die Stahlarten 8 bis 10 Tage, und die Stabeisenarten 3 bis 4 Tage zur vollständigen Auflösung. Um das Schwefelwasserstoffgas, welches nach vollendeter Auflösung vielleicht noch in der Entbindungsflasche enthalten sein könnte, vollständig von der metallischen Auflösung absorbiren zu lassen, vertreibt man es durch Kohlensäuregas auf die Weise, wie es S. 463 gezeigt worden ist, aus der Entbindungsflasche.

Berzelius schlägt vor, 10 Grm. vom Eisen in Chlorwasserstoffsäure aufzulösen, wenn man den Schwefelgehalt desselben als Schwefelwasserstoff bestimmen will. Er leitet das Gas durch einen Apparat, wie er zur Absorption der Kohlensäure bei organischen Analysen angewendet, und wie er später beschrieben werden wird. Der Apparat enthält eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, die mit Ammoniak versetzt worden ist. Berzelius wendet gegen das Ende etwas Wärme an, um die Einwirkung der Säure auf das Eisen zu vollenden. Bei langsamer Gasentwickelung wird aller Schwefelwasserstoff von der Flüssigkeit absorbirt. Um zu verhindern, dass keine von der Flüssigkeit mit in die Höhe gerissenen Theile dem Gase folgen, kann man in der Gasentwickelungsröhre einen kleinen Pfropfen von Baumwolle anbringen. — Auch wenn das Eisen schwefelfrei ist, erzeugt sich in der Silberoxydauflösung ein geringer schwarzer Niederschlag, der aber aus Kohlensilber besteht, herrührend von der Kohle, die in dem weggehenden Wasserstoffgas enthalten ist. Der schwarze Niederschlag wird abgeschieden und mit Salpetersäure behandelt. Nachdem er völlig aufgelöst worden ist, wird das Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt, und sodann die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum als schwefelsaure Baryterde niedergeschlagen. Man kann das Schwefelsilber auch durchs Schmelzen mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Alkali oxydiren, und in der mit Wasser behandelten Masse die Schwefelsäure auf die bekannte Weise bestimmen.

Die von der schwefelsauren Baryterde getrennte Flüssigkeit muss immer auf einen möglichen Gehalt von Arsenik untersucht werden.

Um den Phosphorgehalt des kohlehaltigen Eisens zu bestimmen, löst man eine neue Menge desselben in Salpetersäure,

und zwar in der Wärme, auf; dadurch wird der Phosphor in Phosphorsäure verwandelt. Man kann zwar, statt in Salpetersäure, das Eisen in Königswasser auflösen, doch ist dies nicht so gut. Eine Quantität von 3 Grammen Eisen ist zu dieser Untersuchung hinreichend. Die Auflösung wird in einer Porcellanschale bis zur Trockniss abgedampft, und in derselben so stark wie möglich erhitzt. Die trockene Masse mengt man in einem Platintiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht an kohlensaurem Alkali, und glüht sie hiermit. Die geglühte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt; hierin löst sich phosphorsaures Alkali und das überschüssig zugesetzte kohlensaure Alkali auf, während das Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt und abfiltrirt wird. Enthält nun die zur Untersuchung angewandte Eisenart Schwefel, so befindet sich in der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit auch schwefelsaures Alkali, wenn nämlich das durch Salpetersäure oxydirte Eisen nicht zu stark erhitzt worden war. Bei Gegenwart von Mangan enthält die Auflösung auch mangansaures Kali; dies wird indessen durch längere Digestion zersetzt, und es scheiden sich braune Flocken von Manganoxyd ab. Die filtrirte Auflösung wird mit Salpetersäure, oder besser mit Chlorwasserstoffsäure, vorsichtig übersättigt, und kann zur Abscheidung von aufgelöster Kieselsäure, wenn Kiesel in dem Eisen enthalten war, im Wasserbade bis zur Trockniss abgedampft werden. Die trockene Masse wird mit Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen, wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Will man in der Auflösung die Menge des Schwefels noch einmal bestimmen, die zu Schwefelsäure oxydirt worden war, so kann man zu der filtrirten Auflösung Chlorbaryum setzen, um die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde abzuscheiden. Der Schwefel wird aber auf diese Weise nicht so genau bestimmt, wie auf die so eben beschriebene. Man entfernt darauf die überschüssige Baryterde durch Schwefelsäure, übersättigt darauf die filtrirte Flüssigkeit durch Ammoniak und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. — Wenn man die Schwefelsäure nicht bestimmen will, so übersättigt man die von der Kieselsäure getrennte Flüssigkeit unmittelbar mit Ammoniak und schlägt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia nieder.

Hat man phosphorhaltiges Eisen in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so ist merkwürdi-

ger Weise der Phosphor als Phosphorsäure in der Auflösung. Ist aber Phosphoreisen gemengt im Eisen, so wird es durch nicht oxydirende Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure und verdünnte Schwefelsäure, nicht gelöst.

Im Gusseisen ist, nach Wöhler, häufiger, als man es vermuthet, eine sehr kleine Menge von Arsenik enthalten. Es geht bei der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und in verdünnter Schwefelsäure nicht als Arsenikwasserstoffgas fort, sondern bildet merkwürdiger Weise Arseniksäure. Ist die Auflösung des Eisens ohne Wärme geschehen, so geht das Arsenik als arseniksaures Salz in die Auflösung; erhitzt man dieselbe aber nach dem Filtriren, so trübt sie sich, und giebt einen weifsen flockigen Niederschlag von arseniksaurem Eisenoxyd. Dies ist der Grund, warum man das Arsenik in dem kohligen Rückstande zu suchen hat, wenn die Auflösung des Eisens unter Erhitzung geschah. Durch eine Auflösung von Kalihydrat oder durch Schwefelammonium lässt es sich leicht aus demselben ausziehen. Aus der Auflösung in letzterem Reagens wird das Arsenik als Schwefelarsenik durch Uebersättigung vermittelst verdünnter Säuren gefällt. — Aus der Auflösung in Kalilösung kann die Arseniksäure nach Uebersättigung mit einer Säure als arseniksaure Ammoniak-Magnesia gefällt werden.

Das Eisen kommt mit Molybdän verbunden vor, namentlich in den sogenannten Eisensauen im Mannsfeldschen. Die Zerlegung derselben ist schon S. 359 erörtert worden.

Sollte Chrom in dem zur Untersuchung angewandten kohlehaltigen Eisen enthalten sein, so kann die Menge desselben auf eine ähnliche Weise, wie die des Phosphors bestimmt werden. Man löst das Eisen in Salpetersäure auf, und verdampft die Lösung bis zur Trockniss. Durch Glühen der trockenen Masse mit kohlensaurem Alkali wird chromsaures Kali gebildet, das sich, wie das phosphorsaure Alkali, in Wasser auflöst. Wenn man sich überzeugt hat, dass in der Auflösung keine Phosphorsäure enthalten ist, so fällt man, nachdem die Auflösung durch Salpetersäure neutralisirt worden ist, die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul (S. 366). Ist Phosphorsäure zugegen, so würde dieselbe ebenfalls durch die Quecksilberoxydullösung niedergeschlagen werden. In diesem Falle ist es dann besser, die Phosphorsäure erst als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu fällen, und dann nach Sättigung der Flüssigkeit durch Salpetersäure die Chromsäure durch salpetersaure Quecksilberoxy-

dulauflösung, wobei nur zu bemerken ist, dass zur Fällung der Phosphorsäure keine Magnesiaauflösung angewandt werden darf, die viel Chlorammonium enthält, weil sonst mit dem chromsauren Quecksilberoxydul auch sehr viel Quecksilberchlorür fallen würde. Da man gewöhnlich schwefelsaure Magnesia zur Fällung der Phosphorsäure anwendet, so kann es auch schwefelsaures Quecksilberoxydul enthalten. Es wäre daher am besten, eine salpetersaure Magnesiaauflösung anzuwenden, wodurch die Fällung frei von Quecksilberchlorür und schwefelsaurem Quecksilberoxydul erhalten würde. — Man könnte übrigens vielleicht mit Vortheil zur Trennung der Phosphorsäure von der Chromsäure die Methode anwenden, die S. 515 ausführlich beschrieben ist.

Sollte das Eisen Vanadin enthalten, so schmelzt man es, nach Sefström (Poggendorff's Annalen, Bd. 21, S. 47), in zertheiltem Zustande mit Salpeter, und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser, welches vanadinsaures Kali auflöst. Man fällt, nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden ist, die Vanadinsäure durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und süfst ihn aus. Er enthält gewöhnlich noch Phosphorsäure (auch Thonerde und Zirconerde). Man übergiefst ihn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Alkohol hinzu, und stellt das Gemenge auf einige Stunden in eine Temperatur, die fast bis zum Sieden geht. Die blaue Lösung von chlorwasserstoffsaurem Vanadinoxyd und den übrigen Substanzen wird abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxyd in Vanadinsäure zu verwandeln. Die Auflösung sättigt man mit kohlensaurem Kali, dampft sie ab, und glüht die Salzmasse in einem Platintiegel, bis sie geschmolzen ist. Darauf löst man sie in möglichst wenigem Wasser, und legt ein Stück Chlorammonium in die Auflösung. Während dies sich löst, bildet sich vanadinsaures Ammoniak, welches niederfällt. Man bringt es auf ein Filtrum, wäscht es, zur Entfernung der Phosphorsäure, mit einer Auflösung von Chlorammonium, und nimmt dasselbe durch Weingeist fort. Das vanadinsaure Ammoniak wird durch Glühen in Vanadinsäure verwandelt, deren Gewicht bestimmt wird.

Besonders genau muss in jedem Gusseisen der Gehalt des Kiesels bestimmt werden. Bei der Auflösung des Eisens in Chlorwasserstoffsäure oder in verdünnter Schwefelsäure wird derselbe in Kieselsäure verwandelt, welche theils in dem schwarzen koh-

ligen Rückstand, theils auch in der Auflösung enthalten ist. Man dampft das Ganze im Wasserbade ab, am besten in einer Platinschale; die trockene Masse wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und darauf nach einer halben Stunde mit Wasser behandelt. Das Ungelöste wird gut ausgewaschen, dann noch im feuchten Zustand mit einer Auflösung von reinem (kieselsäurefreiem) Kalihydrat gekocht, wodurch die Kieselsäure aufgelöst wird, und die mechanisch eingemengte Kohle (Graphit) ungelöst zurückbleibt. Die filtrirte Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse wiederum mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, und nach Hinzufügung von Wasser die Kieselsäure abgeschieden.

Ein Gehalt von Titan, der, wenn er vorkommen sollte, nur höchst gering sein wird, da sich das Titan nicht mit dem Eisen zu legiren scheint, kann auf keine andere Weise abgeschieden werden, als wenn man die in der Kälte erhaltene Auflösung in Chlorwasserstoffsäure so behandelt, wie es S. 319 angegeben ist.

Um den Mangangehalt in den Eisenarten zu bestimmen, verfährt man mit der Auflösung des Eisens, nachdem in ihr dasselbe bis zum Oxyde oxydirt worden ist, auf die Weise, wie es S. 105 gezeigt worden ist. Es ist bei der so sehr überwiegenden Menge des Eisenoxyds in der Auflösung bisweilen schwierig, einen sehr kleinen Mangangehalt genau zu bestimmen. Nach Fürst Salm Horstmar enthält fast jedes Eisen Spuren von Mangan, welches auch in das Eisenoxyd übergeht, das daraus bereitet wird. Man kann aber die Gegenwart dieser kleinen Spur von Mangan auf keine andere Weise entdecken, als wenn man aus der mit Ammoniak gesättigten Auflösung des Eisenoxyds, letzteres als bernsteinsaures Salz abscheidet, die filtrirte Auflösung zur Trockniss abdampft, den trockenen Rückstand bei sehr gelinder Hitze glüht und mit wenigem kohlensauren Natron auf Platinblech schmelzt (Theil I, S. 82). Man erhält dann eine grüne oder grünliche Masse, die mangansaures Natron enthält.

Magnesia, welche als Metall in Eisen vorkommt, wird auf eine ähnliche Weise wie das Mangan aus der oxydirten Auflösung abgeschieden.

Thonerde, welche als Aluminium im Eisen enthalten ist, ist schwerer zu entdecken, wenn sie in sehr kleiner Menge im Eisen vorkommt. Man findet sie nur, wenn man das durch Salpetersäure oxydirte Eisen mit einer Auflösung von Kalihydrat

kocht. Wenn man den Phosphorgehalt des Eisens bestimmen will, so kann man mit dieser Untersuchung die auf Aluminium verbinden. Hat man nämlich auf die oben S. 762 angeführte Weise das oxydirte Eisen mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so ist wohl die ganze Menge der Thonerde in der wässerigen Auflösung. Nach Abscheidung der Kieselsäure versetzt man die Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak. Es fällt bei alleiniger Gegenwart von Thonerde nur diese, ist zugleich aber noch Phosphorsäure vorhanden, so schlägt sich phosphorsaure Thonerde nieder. Hat man den Niederschlag nach dem Glühen seinem Gewichte nach bestimmt, so löst man ihn auf (am besten durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure) und prüft auf Gegenwart von Phosphorsäure vermittelst des molybdänsauren Ammoniaks. Findet man dieselbe, so kann man bei einer neuen Untersuchung Thonerde und Phosphorsäure nach der S. 533 beschriebenen Methode von einander trennen.

Um mit Sicherheit in einem Eisen die äufserst kleinen Mengen von Metallen zu finden, welche durch Oxydation stark basische Oxyde bilden, löst man dasselbe in Chlorwasserstoffsäure auf, und oxydirt die Auflösung durch Salpetersäure oder durch Chlorwasserstoffsäure mit einem Zusatz von chlorsaurem Kali. Die filtrirte und gänzlich erkaltete Auflösung wird in der Kälte mit einem Uebermaafs von kohlensaurer Baryterde behandelt, wodurch die ganze Menge des Eisenoxyds, die Thonerde, die Phosphorsäure, die Arseniksäure und die Titansäure gefällt werden, während die kleinen Mengen von Manganoxydul, Magnesia, vielleicht auch Kalkerde, Nickel- und Kobaltoxyd aufgelöst bleiben.

Es ist noch zu bemerken, dass in dem Eisen, namentlich in dem gefrischten Eisen und dem Puddeleisen kleine Mengen von Schlacken so innig gemengt vorkommen können, dass man ihre Menge, nach Svanberg's Versuchen, auf keine andere Weise bestimmen kann als durch Vergleichung der Menge des Wasserstoffgases, die es weniger als reines Eisen entwickelt. Die eingemengte Schlacke wird leicht durch Säuren zersetzt, und es ist wichtig, die Bestandtheile derselben, namentlich die Kieselsäure nicht als Bestandtheil des Eisens anzunehmen.

Trennung der Kohle von feuerbeständigen unorganischen Substanzen. Untersuchung der Asche organischer Körper. — In den organischen Körpern finden sich unorganische Verbindungen, in den meisten Fällen aber nur

in sehr geringer Menge. Wenn man den organischen Körper beim Zutritt der Luft stark erhitzt, so verkohlt er sich gewöhnlich, wenn er nicht flüchtig ist; endlich aber oxydirt sich die Kohle, und es bleiben die unorganischen Substanzen wegen ihrer Feuerbeständigkeit als Asche zurück.

Es ist oft von grofser Wichtigkeit, diese unorganischen Substanzen ihrer Menge und ihrer Zusammensetzung nach genau zu bestimmen. Sie bestehen aus Verbindungen der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, der Kieselsäure und der Kohlensäure mit Kali, Natron, Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd, so wie aus Chlorverbindungen der alkalischen Metalle. Sehr kleine Mengen von Mangan (als Begleiter der Eisenverbindungen), so wie von Fluorverbindungen finden sich bisweilen. Thonerde aber ist bis jetzt in den organischen Substanzen noch nicht mit völliger Sicherheit entdeckt worden. Die Kieselsäure findet sich häufiger und in gröfserer Menge als freie Kieselsäure, denn mit Basen verbunden. Kohlensäure, an Basen gebunden, ist in den unorganischen Substanzen nur sehr selten; aber die Basen sind in ihnen zum Theil an organische Säuren gebunden, welche Verbindungen durch die Temperatur der Verbrennung in kohlensaure Salze verwandelt werden. Schwefelsäure, und besonders Phosphorsäure, an Basen gebunden, sind sowohl in den vegetabilischen als auch in den animalischen Substanzen fast immer vorhanden, aber in manchen organischen Körpern ist Schwefel und Phosphor in nicht oxydirtem Zustande in Verbindung mit Kohle, Wasserstoff, Stickstoff und auch Sauerstoff. Bei der Verbrennung können diese zum Theil entweichen, wenn nicht Basen vorhanden sind, welche die durch Oxydation entstandenen Säuren jener beiden Elemente zu binden im Stande sind. Ist dies nicht der Fall, so ist es zweckmäfsig, die organischen Substanzen, welche Schwefel und Phosphor im nicht oxydirten Zustande in etwas bedeutenden Mengen enthalten, mit der Lösung einer starken Base zu befeuchten, und dann einzutrocknen, wodurch bei der nachherigen Verbrennung die entstehende Schwefelsäure und Phosphorsäure in gebundenem Zustande zurückbleiben können.

Die Structur der organischen Substanzen und die Art der Einäscherung sind von wesentlichem Einflusse auf die Zusammensetzung der Asche. Ist die Structur von der Art, dass die Substanzen nach dem Trocknen leicht verbrennen können, und keine oder wenigstens nicht bedeutende Mengen von leicht schmelzbaren unorganischen Salzen enthalten, so dass während

des Erhitzens die geschmolzenen Salze die noch nicht verbrannte Kohle umgeben, und sie dadurch gegen die Oxydation schützen, so geht die Einäscherung leicht von Statten. Sie geschieht dann schon bei einer niedrigeren Temperatur, so dass, wenn man nicht unnützer Weise die äufsere Hitze stark vermehrt, selbst solche unorganischen Salze, die sich bei starker Hitze und bei vollkommnem Zutritt der Luft vollständig verflüchtigen können, wie Chlorkalium und Chlornatrium, nicht verjagt werden. Man bewirkt dann die Einäscherung entweder in einem geräumigen hessischen Tiegel, den man in schiefer Stellung zwischen glühende Kohlen setzt, oder besser in einer reinlichen Muffel von nicht zu geringem Umfange. Wegen der überwiegenden Menge der nicht leicht schmelzbaren Erdsalze sintert die entstandene Asche nicht an die Masse des Tiegels oder der Muffel, so dass man sie leicht, und ohne sie durch die Thonmasse verunreinigt zu haben, ihrem Gewichte nach bestimmen kann.

Von solcher Art sind die getrockneten Kräuter oder das Stroh der Pflanzen. Sie geben bei der Einäscherung oft eine Asche von so leichter Beschaffenheit, dass leicht ein Theil derselben durch den Luftstrom fortgeführt werden kann. Auch das Stroh mehrerer Getreidearten giebt eine Asche, die sehr leicht ist, und hauptsächlich aus Kieselsäure besteht, aber bei der Einäscherung anderer Getreidearten umschliefst die Kieselsäure die Kohle der organischen Substanz so, dass die Verbrennung derselben lange Zeit erfordert.

Alle organischen Substanzen, deren Asche reich an Erdarten ist, lassen sich weit leichter einäschern, als solche, deren Asche sehr reich an Alkalien ist.

Dies ist der Fall bei den Samen der Pflanzen und bei den thierischen Substanzen, wie Fleisch, Blut u. s. w. Bei der Verbrennung dieser organischen Substanzen kann leicht, wenn dazu nicht eine möglichst niedrige Temperatur angewandt wird, die noch nicht verbrannte Kohle durch die leicht schmelzbaren alkalischen Salze gegen die Verbrennung geschützt werden, und sind diese Salze geschmolzen, so gehört eine lange anhaltende Temperatur dazu, um die letzten Antheile der Kohle zu verbrennen. Wenn die Temperatur stark erhöht wird, um die Verbrennung der Kohle zu beschleunigen, so kann die Asche selbst dadurch wesentliche Veränderungen erleiden, und es können sich gewisse Bestandtheile oft gänzlich verflüchtigen.

Man kann die gänzliche Verbrennung der Kohle bei der

Einäscherung dadurch bewirken, dass, nachdem man die Substanz beim Zutritt der Luft längere Zeit geglüht hat, die kohlige Masse in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt wird. Man hat dies früher in Glasröhren von schwer schmelzbarem Glase bewerkstelligt, in denen die verkohlte Substanz in einem Ofen von Eisenblech durch Kohlenfeuer bis zum Glühen gebracht wurde, während man einen Strom von Sauerstoffgas darüber leitete. Diese Art der Verbrennung hat aber ihre grofsen Unbequemlichkeiten. Hat man eine nur einigermafsen bedeutende Menge von organischer Substanz angewandt, so erhält man so viel von der verkohlten Masse, dass eine Glasröhre selbst von sehr weitem Durchmesser mehrere Male damit gefüllt werden muss, wenn sie vollständig verbrennen soll. Die Verbrennung der Kohle glückt zwar ziemlich gut, aber durch die hohe, durch die Verbrennung der Kohle in Sauerstoffgas erzeugte Temperatur schmelzen die alkalischen Salze, namentlich die phosphorsauren Alkalien, oder sie sintern mit dem Glase fest zusammen, so dass sie von demselben nicht gut getrennt werden können. Man hat versucht, dies dadurch zu verhindern, dass man in die Glasröhre dünnes Platinblech schiebt, das eine Rinne bildet, in welche die verkohlte Substanz gelegt wurde. Aber das Platin wird durch die schmelzenden phosphorsauren Salze bei Gegenwart von Kohle stark angegriffen. Silberblech hält, ohne zu schmelzen, die hohe Temperatur nicht aus, und legt man es auf das Platinblech, so verbindet es sich mit demselben.

Besser glückt die Verbrennung der Kohle, wenn man die verkohlte Substanz in einen Tiegel von Steingut legt, und in diesen einen Strom von Sauerstoffgas leitet. Man bedient sich dazu eines Apparates, wie er im ersten Theile dieses Werkes S. 765 abgebildet ist. Die Verbrennung geschieht auf diese Weise, besonders wenn man das Sauerstoffgas nicht zu rasch strömen lässt, sehr gut; auch werden die Steinguttiegel nicht sehr bedeutend von den phosphorsauren Alkalien angegriffen; sie widerstehen wenigstens weit besser der Einwirkung derselben als die besten Porcellantiegel, namentlich besser als selbst die von der Berliner Fabrik, deren Glasur von den schmelzenden phosphorsauren Alkalien aufgelöst wird, obgleich lange nicht in dem Maafse wie die der Porcellantiegel aus der Meifsner Fabrik, die bei der beschriebenen Operation förmlich ganz durchlöchert werden können.

Aber auch bei Anwendung sehr guter Steinguttiegel bleibt

noch immer ein hauptsächlicher Uebelstand zu beseitigen, dass nämlich bei der Verbrennung der verkohlten Masse in Sauerstoffgas eine so bedeutende Hitze erzeugt wird, dass die Zusammensetzung der Asche sich wesentlich ändert.

Die grofsen Nachtheile, welche bei jeder Einäscherung einer organischen Substanz, die schwer einzuäschern ist, und bei der deshalb ein langes und anhaltendes Erhitzen entweder beim Zutritt der Luft oder in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas nöthig ist, stattfinden, sind besonders folgende: Es können sich durch die zu erhöhte Temperatur die in der Asche enthaltenen Chlormetalle entweder zum Theil, oder gänzlich verflüchtigen. Chlorkalium ist flüchtiger als Chlornatrium, aber eine Mengung beider flüchtiger als Chlornatrium. Es kann ferner die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen ausgetrieben werden. Diese kohlensauren Salze erzeugen sich, wie dies schon oben bemerkt worden ist, durch Verbrennen von Salzen mit organischen Säuren oder mit organischen Substanzen überhaupt, die gegen starke Basen sich wie Säuren verhalten. Die Kohlensäure wird blofs durch erhöhte Temperatur aus der kohlensauren Magnesia und auch aus der kohlensauren Kalkerde, besonders bei Einwirkung von Kohle ausgetrieben. Die Kohlensäure kann aber auch durch phosphorsaure Salze verjagt werden, und zwar nicht nur aus den kohlensauren Erden, sondern auch aus den kohlensauren Alkalien. Nicht nur das gewöhnliche phosphorsaure Natron ($\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}^2 + \dot{\mathrm{H}} + \ddot{\mathrm{P}}$) treibt aus den kohlensauren Salzen bei starker Hitze die Kohlensäure aus, indem es ein Atom Base aus ihnen gegen das sich verflüchtigende Wasser aufnimmt, sondern auch die pyro- und besonders die metaphosphorsauren Salze. Diese phosphorsauren Salze können aber auch Chlor als Chlorwasserstoff aus den alkalischen Chlormetallen, und Schwefelsäure aus den schwefelsauren Salzen bei erhöhter Temperatur verflüchtigen, so dass nach der Art der Einäscherung Chlor und Schwefelsäure in der Asche bisweilen ganz fehlen können, wenn sie auch in gröfserer Menge in der organischen Substanz vorhanden waren. Endlich können sich noch bei sehr hoher Temperatur, besonders wenn dieselbe durch Sauerstoffgas erzeugt wird, phosphorsaure Alkalien (nicht phosphorsaure Erden), förmlich verflüchtigen, wenn sie in grofser Menge in der verkohlten organischen Substanz enthalten sind. Man kann diese Verflüchtigung, wenn die Verbrennung auf die oben erwähnte Weise in einem Steinguttiegel durch einen Strom von Sauerstoffgas bewirkt wird, auf keine

Weise verhindern, und die Menge der phosphorsauren Alkalien, die hierbei förmlich als weifser Dampf verjagt werden, ist nicht unbedeutend. Wird der Strom des Gases zu langsam in den Tiegel geleitet, so findet bei einer schwer zu verbrennenden verkohlten Substanz gar keine Verbrennung Statt; lässt man es schneller strömen, so findet die Oxydation mit sehr lebhaftem Glanze Statt, aber man bemerkt zugleich deutlich, dass weifse Dämpfe aus dem Tiegel emporsteigen.

Bewirkt man die Oxydation der verkohlten organischen Substanz in einer Glasröhre, so kann man die bei der Oxydation vermittelst eines Stromes von Sauerstoffgas entweichenden Bestandtheile auf die Weise wieder erhalten, dass man die Glasröhre mit einer Gasableitungsröhre verbindet, welche man in Wasser leitet, worin jene sich auflösen.

Diese grofsen Nachtheile, welche durch eine zu gewaltsame Einäscherung verursacht werden, lassen sich nur vermeiden, wenn man bei derselben eine möglichst niedrige Temperatur anwendet. Dann erfolgt dieselbe aber bei manchen organischen Substanzen erst nach aufserordentlich langer Zeit. Erdmann hat bei den Verbrennungen der organischen Substanzen eine Muffel angewandt, welche in einem Ofen eingemauert ist. Vermittelst einer aufgesetzten Röhre circulirt in derselben ein Luftstrom, wodurch die Oxydation befördert wird. Nach Erdmann's Vorgang wird diese Einrichtung in mehreren Laboratorien angewendet. Strecker verwirft sie, weil sie unter Umständen schädlich wirken kann. Er wendet eine Muffel ohne aufgesetzte Röhre an, und hält ferner dieselbe vorn durch einen thönernen Deckel lose verschlossen. Die Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der Kohle vollständig. Es wird hierdurch eine Beimengung von Asche aus dem Brennmaterial verhindert, und die Verbrennung vollendet sich bei sehr niedriger Temperatur. Die Einäscherung geht am besten 3 bis 4 Zoll von der vordern Oeffnung entfernt von Statten. Bei einer bei Tage nicht sichtbaren Rothgluth, einer Temperatur, bei welcher weder Chlornatrium, noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, genügen, nach Strecker, 12 Stunden, um eine zur Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten; man sieht hierbei die in einer Platin- oder Porcellanschale enthaltene verkohlte organische Substanz unter schwacher Glüherscheinung verbrennen. Es ist einleuchtend, dass die bis zu der Entzündungstemperatur der Kohle erhitzte Masse zu brennen fortfahren

muss, wenn der verbrauchte Sauerstoff ersetzt und nicht durch Schmelzen der Asche der Zutritt desselben verhindert wird. Diese Temperatur ist aber die der anfangenden Rothglühhitze. Beim Verbrennen verkohlter organischer Substanzen durch Erhitzen in offenen Gefäfsen, z. B. in einer Platinschale über der Spirituslampe wirkt die Luft so erkältend auf die Oberfläche ein, dass der untere Theil weit stärker erhitzt werden muss, als in der Muffel, in welcher die Erhitzung von allen Seiten geschieht, und die hinzutretende Luft schon annähernd dieselbe Temperatur besitzt. (Jener Uebelstand beim Verbrennen in der Platinschale kann freilich durch fleifsiges Umrühren mit einem Platinspatel ganz beseitigt oder wenigstens sehr vermindert werden).

Bei dieser Methode der Einäscherung wird, nach Strecker, kein Chlornatrium verflüchtigt.

Anstatt der Muffel kann man sich auch weiter Glasröhren bedienen, die man, wie dies schon oben bemerkt wurde, in einen Ofen von Eisenblech legt, in welchem sie eben so schwach, nur bis zur dunkelsten kaum sichtbaren Rothgluth erhitzt werden, während ein äufserst langsamer Strom von Sauerstoffgas (oder auch von atmosphärischer Luft) darüber geleitet wird. In die Glasröhre wird die verkohlte organische Substanz gelegt. Verbindet man nun die Glasröhre mit einer Gasableitungsröhre, welche in Wasser geleitet wird, so können die sich etwa doch noch verflüchtigenden Bestandtheile aufgefangen werden, und gehen nicht verloren; mit diesem Wasser wird dann nach der Einäscherung die Asche behandelt. — Hierin liegt ein Vortheil vor der Anwendung der Muffel, obgleich diese andererseits einen anderen Vortheil hat, den nämlich, dass man die organische Substanz in derselben in einer flachen Platinschale einäschern kann, und nicht mit Thon oder Glas in Berührung zu bringen braucht.

Ist diese Einäscherung mit der gehörigen Vorsicht ausgeführt worden, so hat die Asche die Form der Stücke der verkohlten organischen Substanz beibehalten.

Aber beide Arten der Einäscherung, sowohl die vermittelst der Muffel als auch die in einer Glasröhre, erfordern, wenn sie gelingen sollen, eine aufserordentlich lange Zeit. Man kann indessen die vollständige Einäscherung der organischen Substanz bei derselben niedrigen, oder selbst noch niedrigeren Temperatur in einem sehr kurzen Zeitraume ausführen, wenn man dieselben nach der Verkohlung fein reibt, und mit Platinschwamm

gemengt verbrennt. Diese Methode hat sehr viele Vorzüge und soll hier ausführlich beschrieben werden.

Nach dieser Methode werden die organischen Substanzen zuerst verkohlt. Dies geschieht entweder bei grofsen Mengen derselben oder bei organischen Substanzen von voluminöser Beschaffenheit in einem Thontiegel, oder wenn sie nur ein geringes Volumen einnehmen, in einem Platintiegel. Kommt es besonders darauf an, in der Asche einen Gehalt an Kieselsäure nachzuweisen, so darf man sich zur Verkohlung nur eines Platintiegels bedienen; denn bei Anwendung eines hessischen oder eines Thontiegels kann leicht von der Masse des Tiegels etwas abgerieben werden, und sich mit der verkohlten Substanz mengen, besonders wenn man animalische Substanzen, die bei höherer Temperatur schmelzen, verkohlt.

Flüssige animalische Substanzen, wie Milch, Galle, Blut u. s. w., müssen zuerst in einer Porcellanschale abgedampft werden. Um den Wassergehalt dieser Substanzen zu erfahren, dunstet man eine gewogene Quantität derselben im Wasserbade zur Trockniss ab, und erhitzt sie so lange bei 100° C., bis sie nichts mehr an Gewicht verlieren. Die getrockneten Rückstände einiger Substanzen (namentlich die der sogenannten Proteïnkörper) nehmen dabei eine knorpelartige Beschaffenheit an, wie z. B. das Eiweifs und das Blutserum. Es ist bei diesen schwer, alles Wasser auszutreiben. Man muss daher beim Eindampfen die Masse so viel wie möglich zu zerkleinern suchen, denn die spröde Masse im Mörser zu zerreiben, ist oft nicht ohne Verlust möglich.

Bei der Verkohlung einiger thierischer Substanzen findet oft die grofse Unbequemlichkeit Statt, dass die Masse stark schäumt und aus dem Tiegel steigt. Daher darf man nur kleine Mengen der Substanz in den Tiegel tragen und verkohlen. Bequemer ist es jedoch, die Substanzen, welche bei erhöhter Temperatur schmelzen, zuerst in einer Platinschale unter beständigem Umrühren so lange zu erhitzen, bis sie ihren flüssigen Zustand ganz verloren haben, und die organische Materie zum gröfsten Theil schon zerstört ist. Der gröfstentheils verkohlte Rückstand wird dann in einen Platintiegel, oder auch jetzt ohne Nachtheil in einen Thontiegel gebracht, und mit gut aufgelegtem Deckel, im ersteren Falle über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, im letzteren Falle zwischen Kohlenfeuer nur bis zur dunkelsten Rothgluth erhitzt.

Bei der Verkohlung der meisten Pflanzensubstanzen, namentlich der Samen und der Stroharten, sind diese Vorsichtsmafsregeln nicht nöthig, da diese bei der Verkohlung nicht schmelzen, und meistentheils ihre Structur behalten.

Auch die Pflanzensubstanzen werden einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt, um den Wassergehalt in ihnen zu bestimmen. Es versteht sich, dass man eigentlich nur nöthig hat, einen Theil dazu zu verwenden. Sie können dann ohne Nachtheil in einem Thontiegel verkohlt, und nach der Verkohlung mit Leichtigkeit aus dem Tiegel geschüttet werden, ohne dass etwas von der Substanz an den Wänden des Tiegels haften bleibt, und abgerieben werden muss.

Vor der Verkohlung von Pflanzensubstanzen, namentlich von kleinen Samenkörnern, muss man dieselben aufs Sorgfältigste von dem begleitenden Sande zu reinigen suchen, da dieser bei der Einäscherung auf die Bestandtheile der Asche zersetzend einwirken, und zu ungenauen Resultaten Veranlassung geben kann.

Dieses Reinigen der Samenkörner ist oft mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da die äufsere Hülle bisweilen mit einem ganz feinen Sande oder mit Thon so imprägnirt ist, dass sie nur schwer davon zu befreien sind. Es ist dies namentlich beim Rapssamen und anderen sehr kleinen Samenkörnern der Fall. Am besten gelingt diese Reinigung vom Sande oder vom Thone, wenn man die Samenkörner in einem Becherglase mit einer nicht zu grofsen Menge destillirten Wassers übergiefst, einige Augenblicke mit einem Glasstab gut umrührt, und sie dann auf ein etwas weitlöcheriges Sieb bringt, das den feinen Sand durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückbehält. Man muss diese Operation noch einige Male wiederholen, aber nie dabei die Körner lange Zeit mit dem Wasser in Berührung lassen, weil sonst aus ihnen auflösliche Salze könnten ausgezogen werden. Man bringt dann den Samen auf ein leinenes Tuch und reibt ihn zwischen demselben, wodurch auch der feine an den Körnern haftende Sand fortgenommen wird. Der so gereinigte Samen ist jetzt fast vollständig rein von fremden Beimengungen. Nach dem Trocknen wird er verkohlt.

Bei der beschriebenen Operation wird man sich überzeugen, mit was für einer aufserordentlich grofsen Menge von Sand und Thon, die sich oft als eine dicke Schicht aus dem Wasser absetzt, die Samenkörner verunreinigt sind. Unterlässt man diese

Reinigung, so findet man bei der Untersuchung der Asche oft so grofse Mengen von Kieselsäure und bisweilen auch von Thonerde, dass die erhaltenen Resultate dadurch ganz werthlos werden. Die grofse Verschiedenheit hinsichtlich des Kieselsäuregehalts einiger organischer Substanzen mag wenigstens zum Theil diesem Umstande zugeschrieben werden. Auch wenn von einigen Chemikern Thonerde in der Asche von Pflanzen angegeben wird, so ist wahrscheinlich eine Verunreinigung mit Thon die Ursache davon.

Erhält man also beim Auflösen einer Asche in Säuren einen bedeutenden Rückstand von Sand, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass die erhaltenen Resultate kein grofses Zutrauen verdienen.

Zur Untersuchung der Asche von Pflanzensubstanzen reicht in den meisten Fällen eine Menge von 100 Grammen hin, und auch diese Quantität ist bisweilen schon überflüssig grofs. Nur in manchen Fällen ist es bequem, gröfsere Mengen von Asche zur Verfügung zu haben, um einzelne Bestandtheile aus verschiedenen Mengen von Asche bestimmen zu können.

Bei der Untersuchung animalischer Substanzen muss man jedoch in fast allen Fällen eine viel gröfsere Menge derselben anwenden (da ihr Wassergehalt häufig zwischen 60 bis 90 Proc. beträgt), um eine hinreichende Menge von Asche zur Untersuchung zu erhalten.

Nach der Verkohlung wird die Substanz in einem Porcellanmörser vorsichtig fein gerieben und mit zwanzig bis dreifsig Grammen Platinschwamm auf das innigste gemengt. Diese Menge ist mehr als hinreichend, und in Ermangelung so grofser Mengen von Platin kann man auch bedeutend weniger anwenden, doch geht die Verbrennung der verkohlten Masse weit leichter und schneller von Statten, wenn sie mit sehr vielem Platin gemengt ist. Das Gemenge bringt man hierauf in eine kleine dünne Platinschale oder besser auf einen grofsen concaven Platindeckel von ungefähr zwei oder zwei und einem halben Zoll im Durchmesser, und erhitzt das Ganze über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, ehe noch das Gemenge ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohlentheilchen an zu verglimmen, und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleifsiges, vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch un-

verbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen Statt, sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Da die Verbrennung des ganzen Gemenges nicht auf einmal stattfinden kann, so bringt man neue, nicht zu grofse Quantitäten auf den Platindeckel oder in die Schale.

Die erhaltene graue platinhaltige Masse wird in einen Platintiegel gebracht, und im Luftbade bei einer Temperatur von 120° C. erhitzt, bis sich das Gewicht derselben nicht mehr verändert. Man kocht sie darauf mit Wasser und wäscht das Ungelöste mit heifsem Wasser aus; das Auswaschen ist in kurzer Zeit beendet. In der filtrirten Flüssigkeit sind alle im Wasser löslichen Bestandtheile der Asche enthalten, nebst geringen Mengen phosphorsaurer Erden, welche vom Wasser in sehr geringer Quantität mit aufgelöst wurden. Der ungelöste Rückstand enthält die phosphorsauren Erden und auch Alkalien. Die Gegenwart der letzteren rührt davon her, dass beim Erhitzen die pyro- und metaphosphorsauren Erden aus den entstandenen kohlensauren Alkalien Kohlensäure ausgetrieben, und im Wasser unlösliche Doppelsalze von phosporsauren Erden und Alkalien gebildet haben. — In einigen Fällen, besonders bei der Untersuchung von Stroharten, enthält die wässerige Auflösung aufser Kalkerde und Magnesia noch eine mehr oder minder grofse Menge von Kieselsäure. Die Kalkerde und Magnesia sind zum Theil im reinen Zustand in der Auflösung enthalten, wenn sie ihre Kohlensäure durch eine zu starke Hitze verloren haben.

Die kohlensauren Alkalien in der verkohlten Masse können zum Theil durch Einwirkung der Kohle, zum Theil auch durch die der pyro- und metaphosphorsauren Salze einen Theil ihrer Kohlensäure verloren haben. Die Bestimmung der Kohlensäure in der Asche hat daher keinen grofsen Werth, da eine gröfsere oder geringere Menge von gefundener Kohlensäure von mannigfaltigen Umständen herrühren kann. Hat man in einer Asche keine Kohlensäure gefunden, findet aber bei der Zusammenstellung der Resultate die Phosphorsäure mit den Basen als drei-basische phosphorsaure Salze verbunden, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass Kohlensäure, wenigstens in der schwach verkohlten Masse enthalten war, da die drei-basischen phosphorsauren Alkalien und besonders auch die drei basische phosphorsaure Magnesia eine sehr geringe Beständigkeit besitzen, und nicht gut in einer organischen Substanz existiren können, weil sie

sich mit so grofser Leichtigkeit in wasserhaltige phosphorsaure und kohlensaure Salze verwandeln.

Es wäre wohl wünschenswerth, gemeinschaftlich darüber übereinzukommen, ob man bei Aschenanalysen die gefundene Kohlensäure mit anführen soll oder nicht, um die Resultate der Analysen besser mit einander vergleichbar zu machen.

Der erhaltene wässerige Auszug wird bis zur Trockniss abgedampft, die trockene Masse schwach geglüht, und ihr Gewicht bestimmt. Will man die Kohlensäure in ihr bestimmen, so ist es nöthig, erst Kohlensäuregas vor dem Abdampfen durch die Lösung zu leiten, um die Kohlensäure zu ersetzen, die in den kohlensauren Alkalien durch den Einfluss der Kohle in Kohlenoxyd verwandelt worden ist.

Beträgt das Gewicht des trockenen Rückstandes einige Gramme, so kann man zur Bestimmung einzelner Bestandtheile verschiedene Mengen desselben benutzen, und um eine Controle für die Richtigkeit der Untersuchung zu erhalten, auch jedenfalls die Kohlensäure bestimmen. Ist aber das Gewicht des trockenen Rückstandes gering, so bestimmt man alle Bestandtheile in einer und derselben Menge desselben.

Der Gang der Untersuchung ist dann folgender: Die in Wasser gelöste Masse wird durch verdünnte Salpetersäure übersättigt (was, wenn die Kohlensäure quantitativ bestimmt werden soll, in einem dazu geeigneten Apparate, wie er weiter unten beschrieben wird, geschehen muss). Scheidet sich bei der Uebersättigung Kieselsäure aus, so wird diese abfiltrirt, und in der filtrirten Lösung durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor abgeschieden. Man entfernt darauf das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure und dampft in einer Porcellanschale bei sehr gelinder Hitze im Wasserbade bis zur Trockniss ab. Der trockene Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, Wasser hinzugefügt und die etwa abgeschiedene Kieselsäure abfiltrirt. Das Gewicht wird gemeinschaftlich mit der Kieselsäure bestimmt, welche etwa bei der Sättigung der trockenen Masse durch Salpetersäure ausgeschieden worden war.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Ammoniak übersättigt. Es wird hierdurch in den meisten Fällen ein nicht sehr bedeutender Niederschlag von phosphorsauren Erden erhalten, die abfiltrirt und nicht zu lange ausgewaschen werden, da sie sich sonst zum Theil wieder in Wasser lösen. Man glüht diese Fällung, zieht ihr Gewicht von dem des

zur Trockniss abgedampften wässerigen Auszuges ab, und bewahrt sie auf, um sie dem salpetersauren Auszuge des in Wasser unlöslichen Rückstandes hinzuzufügen.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammoniak entstandenen Niederschlage abfiltrirt worden, wird mit etwas Oxalsäure versetzt, wodurch nur in einigen Fällen eine geringe Trübung von oxalsaurer Kalkerde entsteht, welche von der im wässerigen Auszug aufgelösten schwefelsauren Kalkerde herrührt. Nur bei Analysen von Stroharten findet sich dieselbe in dem wässerigen Auszuge; bei der Untersuchung der Samen und der animalischen Substanzen entsteht in dem wässerigen Auszuge keine Trübung durch Oxalsäure.

Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorbaryum versetzt, wodurch schwefelsaure, phosphorsaure und auch wohl etwas oxalsaure Baryterde gefällt wird. Der Niederschlag wird nach dem Filtriren ausgewaschen. Enthält er oxalsaure Baryterde, so ist ein vollständiges Auswaschen nicht möglich, da dieselbe auflöslich ist. Man behandelt die Fällung darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, die ihrem Gewichte nach bestimmt wird, und aus diesem berechnet man dann das der Schwefelsäure. In der filtrirten Flüssigkeit entfernt man die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt dann mit Ammoniak und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Schwefelsäure und die Phosphorsäure durch Chlorbaryum geschieden worden sind, wird mit kohlensaurem Ammoniak mit einem kleinen Zusatze von freiem Ammoniak versetzt, um die Baryterde des überschüssigen Chlorbaryums abzuscheiden. Man dampft das Filtrat bis zur Trockniss ab, und verjagt die ammoniakalischen Salze durchs Glühen. Der geglühte Rückstand enthält die Alkalien als Chlormetalle. Man bestimmt ihr Gewicht und trennt Kali und Natron nach bekannten Methoden von einander.

Das mit Wasser ausgezogene Platin wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es wird einige Male damit erhitzt, abfiltrirt und mit heifsem Wasser, zu welchem einige Tropfen Salpetersäure gesetzt worden sind, ausgewaschen. Die Lösung enthält Verbindungen von Phosphorsäure mit Kalkerde, Magnesia und Eisenoxyd, in welchem sich sehr häufig Spuren von Mangan finden, salpetersaures Kali und Natron (von den alkalihaltigen

Erdsalzen herrührend), salpetersaure Kalkerde und Magnesia. Die beiden letzteren finden sich besonders bei der Untersuchung der Stroharten und sind in der Asche als kohlensaure (oder bei starkem Glühen als reine) Erden enthalten. Die Auflösung enthält nie Schwefelsäure oder Chlor.

Sie wird im Wasserbade bis zur Trockniss abgedampft. Scheidet sich bei der Auflösung in salpetersäurehaltigem Wasser Kieselsäure aus, so wird diese bestimmt. Die filtrirte Auflösung wird dann mit metallischem Quecksilber behandelt, um auf die S. 527 beschriebene Weise die Phosphorsäure von den Basen zu trennen.

In manchen Fällen kann man auch aus der salpetersauren Lösung die phosphorsauren Erden durch Ammoniak fällen, den Niederschlag in Salpetersäure lösen, und mit metallischem Quecksilber zerlegen. Bei den Analysen der Aschen von Stroh ist dies sogar bequemer, da in diesen die Menge der phosphorsauren Erden nur gering, und in der Lösung die Basen vorzüglich als salpetersaure enthalten sind.

Wenn man das mit Wasser erschöpfte Platin statt mit Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so hat die Anwendung dieser Säure einige Unbequemlichkeiten, da bei der Trennung der Phosphorsäure von den Basen vermittelst metallischen Quecksilbers Salpetersäure hinzugefügt werden muss, und dann die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure störend einwirkt, weil eine grofse Menge von Quecksilberchlorür sich bildet, welches das metallische Quecksilber bedeckt, und die Zersetzung sehr erschwert.

Das mit Wasser und Salpetersäure erschöpfte Platin enthält nur noch Kieselsäure. Man erhitzt es in einer Platinschale mit einer Auflösung von Kalihydrat, filtrirt und wäscht mit heifsem Wasser aus. Aus der alkalischen Auflösung wird die Kieselsäure nach Uebersättigung mit Chlorwasserstoffsäure auf die S. 636 beschriebene Weise erhalten.

Das durch Wasser, Salpetersäure und Kalilösung erschöpfte Platin wird bei 120° C. so lange getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt. Was es jetzt weniger wiegt als nach der Verbrennung mit Kohle, ist das Gewicht der Asche, weniger der Quantität von Kohlensäure, die sich, wie schon oben erwähnt wurde, nicht mit Genauigkeit bestimmen lässt.

Hat man die organischen Substanzen, besonders die vegetabilischen zuvor sorgfältig gereinigt, so ist auch nach der Untersuchung das Platin rein, sonst enthält es Sand und Thon. Die

mechanische Reinigung der organischen Substanzen von diesen Einmengungen ist auch schon deshalb wohl zu berücksichtigen, um das Platin rein zu erhalten, und um nicht gezwungen zu sein, das Platin aufzulösen, was bei bedeutenden Mengen etwas unbequem ist.

Man kann dasselbe Platin wenigstens zwölf mal und gewiss noch öfter anwenden. Es nimmt zwar allmälig an Volumen ab, doch behält es die Fähigkeit, die Verbrennung der Kohle zu beschleunigen. Aber nach oft wiederholter Anwendung wird man endlich genöthigt sein, es aufzulösen, weil es dann so dicht geworden sein wird, dass es bei der ferneren Anwendung das Verbrennen der Kohle nicht mehr begünstigt.

Das Platin wird nach der Auflösung durch Chlorammonium gefällt, und auf die bekannte Weise wieder in Platinschwamm verwandelt.

Die Verbrennung einer verkohlten organischen Substanz mit Hülfe von Platinschwamm dauert, wenn man ungefähr 100 Grammen der Substanz angewandt hat, zwei bis drei Stunden, während die Verbrennung der Kohle nach jeder anderen Methode bei weitem mehr Zeit erfordert, und mit weit gröfseren Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Die beschriebene Methode erfordert zwar eine bedeutende Menge von Platin, aber es geht von demselben nichts verloren.

Man kann zwar in dem Gange der Untersuchung manche Abänderung anbringen, doch müssen dieselben wohl erwogen werden.

Man könnte z. B. nach der Oxydation der Kohle, wenn man die Kohlensäure nicht bestimmen will, das Platin unmittelbar durch Salpetersäure ausziehen, wodurch die Untersuchung sehr vereinfacht würde. Dies kann aber nur geschehen, wenn in der Asche keine Chlormetalle enthalten sind, was höchst selten der Fall ist. Bei Anwesenheit der Chlormetalle wird durch die Salpetersäure etwas Platin aufgelöst, dessen Entfernung mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist.

Man könnte auch den wässerigen und den salpetersauren Auszug mit einander vereinigen, wodurch ebenfalls die Untersuchung sehr vereinfacht würde. Aber auch diese Abänderung ist nicht zu empfehlen. In dem vereinigten Auszug muss dann zuerst, wenn sich Kieselsäure ausgeschieden hat, diese filtrirt werden. Darauf wird durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor und durch Chlorwasserstoffsäure das überschüssige Silberoxyd ab-

geschieden. Dann muss man durch Chlorbaryum die Schwefelsäure fällen und durch Schwefelsäure die überschüssige Baryterde entfernen. Wenn man aber nun die phosphorsauren Erden durch Ammoniak fällt, so enthält die filtrirte Flüssigkeit bei der Analyse der verschiedenen organischen Substanzen verschiedene Bestandtheile. Bei der Untersuchung der Stroharten ist in der Flüssigkeit noch Kalkerde, Magnesia, Kali, Natron, Kieselsäure und aufserdem noch Chlorammonium, salpetersaures und schwefelsaures Ammoniak. Bei der Untersuchung anderer organischer Substanzen findet man in jener Flüssigkeit keine Kalkerde und keine Magnesia, aber aufser jenen Substanzen noch phosphorsaure Alkalien. Man müsste nun bei Gegenwart von Kalkerde diese durch Oxalsäure fällen, dann aber müsste man die Flüssigkeit zur Trockniss eindampfen, um die ammoniakalischen Salze zu verjagen. Dies aber darf wegen der Anwesenheit des Chlorammoniums und des salpetersauren Ammoniaks nur in einer Porcellanschale geschehen (da eine Platinschale stark angegriffen wird, und sehr leiden würde), und da auch die Verflüchtigung des schwefelsauren Ammoniaks überhaupt sehr unangenehm ist, so ist diese Modification der Methode, obgleich sie dieselbe vereinfacht, nicht zu empfehlen.

Bei der Einäscherung der organischen Substanzen ist noch ein wesentlicher Umstand zu berücksichtigen. Es ist schon oben bemerkt worden, dass durch die pyro- und metaphosphorsauren Alkalien nicht nur Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen, sondern auch Chlor als Chlorwasserstoff aus den Chlormetallen verjagt werden kann. Wenn man nun auch auf die Austreibung der Kohlensäure keine Rücksicht zu nehmen braucht, so ist doch die richtige Bestimmung des Chlors in der Asche von grofser Wichtigkeit. Ist in dem wässerigen Auszuge der Asche eine nur etwas bedeutende Menge von kohlensaurem Alkali, so hat bei Gegenwart von phosphorsauren Salzen und von Chlormetallen kein Verlust von Chlor stattgefunden, da die Bildung von phosphorsauren Salzen eher auf Kosten der kohlensauren Alkalien als auf Kosten der Chlormetalle stattfindet. Wenn aber die kohlensauren Salze in dem wässerigen Auszuge fehlen, so ist es rathsam, die organische Materie vor der Verkohlung mit der Lösung einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron zu behandeln, damit einzutrocknen, und von dem durch die Analyse gefundenen Natrongehalt den des angewandten Salzes abzuziehen. Das Eintrocknen und das Verkohlen der

organischen Substanz darf dann nur in einem Platintiegel stattfinden.

Strecker mengt, um bei Gegenwart von phosphorsauren Salzen dem Verlust an Chlor zuvor zu kommen, die organische Substanz mit Baryterdehydrat. Dieses hat gewiss viele Vortheile. Aber die Wegschaffung einer grofsen Menge von schwefelsaurer Baryterde bei Gegenwart von Kalkerde ist mit so bedeutenden Unbequemlichkeiten verknüpft, dass vielleicht die Anwendung einer gewogenen Menge von kohlensaurem Natron vorzuziehen ist.

Strecker wendet das Baryterdehydrat auch noch in der Absicht an, um die ganze Menge des Phosphors und des Schwefels, wenn diese im nicht oxydirten Zustande in den organischen Substanzen enthalten sind, als Phosphorsäure und als Schwefelsäure in der Asche zu erhalten, was indessen auch bei Anwendung von kohlensaurem Natron geschieht.

Früher wurden bisweilen andere Methoden angewandt, um die unorganischen Bestandtheile in den organischen Substanzen zu bestimmen. Sie wurden zuerst verkohlt, die verkohlte Masse wurde fein gerieben, zuerst mit Wasser und dann mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, und die durch diese Auflösungsmittel erschöpfte Kohle behandelte man mit Platinchlorid. Zu dem Ende wurde sie nach dem Trocknen in einer Porcellanschale oder besser in einer flachen Platinschale mit einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid befeuchtet, dann zuerst gelinde erhitzt, damit die Feuchtigkeit sich entwickelt, darauf aber stärker, so dass sie anfing schwach zu glühen. Es findet dann unter Chlorentwickelung eine sehr langsame Verbrennung Statt, welche man durch fleifsiges Umrühren sehr befördert. Zeigt die Masse bei fortwährendem Erhitzen kein Verglimmen mehr, und sieht sie noch schwarz aus, so muss das Befeuchten mit Platinauflösung wiederholt werden. Je ärmer der Rückstand an Kohle wird, um so leichter schreitet die Verbrennung fort. War die Platinlösung concentrirt, so ist in der Regel ein zweimaliges Befeuchten und Erhitzen hinreichend, um alle Kohle zu verbrennen. Der erhaltene Rückstand ist dann von rein aschgrauer Farbe. Er muss, ehe man ihn mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt werden, damit die entstandenen Doppelverbindungen der alkalischen Chlormetalle mit dem Platinchlorid sich vollständig zersetzen können, was bei gröfseren Mengen schwer durch blofses Erhitzen in atmosphärischer

Luft bewerkstelligt werden kann. Nach dieser Behandlung werden die Bestandtheile zuerst durch Chlorwasserstoffsäure, und endlich mit Kalihydratlösung, um die Kieselsäure aufzulösen, ausgezogen.

Diese Methode wurde in den Fällen angewandt, wenn man einen Werth darauf legte, um zu erfahren, auf welche Art die unorganischen Bestandtheile in der verkohlten Masse enthalten seien. Denn die im Wasser oder in Chlorwasserstoffsäure löslichen unorganischen Salze sind zum Theil in der verkohlten Masse in einem Zustand enthalten, in welchem sie sich den Auflösungsmitteln gänzlich entziehen, und erst nach gänzlicher Oxydation der Kohle erhalten werden können.

Diese Methode in allen Fällen anzuwenden, ist aber nicht nur deshalb nicht rathsam, weil sie langwieriger und umständlicher als die oben beschriebene ist, sondern sie ist auch bei aller Vorsicht mit einigen Ungenauigkeiten verknüpft. Denn aus der verkohlten organischen Substanz können auch die alkalischen Chlormetalle nicht ganz vollständig durch Wasser ausgezogen werden. Man kann also, wenn man auch durch die nachherige Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und mit Platinchlorid zwar die richtige Menge der Alkalien erhalten hat, doch einen gewissen, wenn auch nicht bedeutenden, Verlust an Chlor nicht vermeiden. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass, diese Ungeauigkeit in der Bestimmung des Chlors abgerechnet, man sehr genaue Resultate erhält.

Das Platinchlorid, dessen Anwendung von Fleitmann herrührt, wirkt auf dieselbe Weise wie Platinschwamm. Durch das fein zertheilte unschmelzbare Platin verhindert man, dass die leicht schmelzbaren Salze in der verkohlten organischen Substanz die Kohle umgeben, und diese gegen die Verbrennung schützen können, was die hauptsächlichste Ursache der schweren Oxydation der Kohle bei niedriger Temperatur ist. Dann aber besitzt bekanntlich das fein zertheilte Platin in einem hohen Grade die Eigenschaft, Gasarten zwischen seinen Poren zu verdichten, wodurch die Verbrennung der Kohle erleichtert und beschleunigt wird.

Was die erstere Eigenschaft des Platins betrifft, so hat schon vor längerer Zeit Wackenroder darauf aufmerksam gemacht, dass es die leicht schmelzbaren unorganischen alkalischen Salze in manchen organischen Substanzen sind, welche die Verbrennung derselben ungemein erschweren, und er hatte deshalb vor-

geschlagen, die verkohlten organischen Körper, welche arm an Erdarten wären, mit kohlensaurer Baryterde zu mengen, um die Verbrennung zu erleichtern. Diese Erleichterung wird auch dadurch bewirkt, aber es ist schon oben bemerkt worden, dass es mit Schwierigkeiten verknüpft ist, im ferneren Gange der Untersuchung die Baryterde als schwefelsaure Baryterde fortzuschaffen, wenn zugleich viel Kalkerde unter den unorganischen Bestandtheilen sich findet, weshalb die Anwendung des Platinschwammes vorzuziehen ist.

Bestimmung des Kohlenoxyds. — Die quantitative Bestimmung des gasförmigen Kohlenoxyds geschieht auf die Weise, dass man es mit Sauerstoffgas mengt, und das Gemenge durch Verpuffung in Kohlensäuregas verwandelt, und aus dem Volumen oder Gewichte dieses Gases die Menge des Kohlenoxyds berechnet. Hat man das Volumen des Kohlenoxyds in einer graduirten Röhre, in welcher eine Verpuffung vermittelst des elektrischen Funkens geschehen kann, genau bestimmt, so bringt man dem Volumen nach etwas mehr als halb so viel Sauerstoffgas hinzu, und leitet durch das Gemenge den elektrischen Funken. War das Kohlenoxydgas sehr rein, so giebt ein Volumen des Kohlenoxydgases ein Volumen Kohlensäuregas. War daher genau zu einem Volumen Kohlenoxydgas ein halbes Volumen Sauerstoffgas gesetzt worden, so beträgt das Volumen des Gases nach der Detonation ein Volumen. Um aber mit gröſserer Genauigkeit die Menge des entstandenen Kohlensäuregases zu erfahren, bestimmt man nach der Detonation zuerst das Volumen des Gases; hierauf befestigt man eine kleine Kugel von Kalihydrat, das mit Wasser benetzt worden ist, an einen dünnen Platindraht und bringt sie durch das Quecksilber in das Gas. Die Kohlensäure wird dadurch absorbirt, und dem Volumen nach aus der Raumverminderung bestimmt. Die Vorsichtsmaſsregeln, welche bei diesem Versuche so wie überhaupt bei der quantitativen Bestimmung der Gasarten beobachtet werden müssen, werden erst in den letzten Abschnitten (dem 59sten und dem 60sten), wo von der Analyse der meisten Gasarten die Rede sein wird, ausführlich beschrieben werden.

Bestimmung der Säuren des Kohlenstoffs. — Auſser der Oxalsäure und der Kohlensäure werden die übrigen Säuren der Kohle in ihren Verbindungen am besten auf die Weise ihrer Menge nach bestimmt, dass man dieselben, wie dies bei der Analyse der organischen Substanzen im letzten Abschnitt

beschrieben wird, durch Kupferoxyd oder einen Strom von Sauerstoffgas zu Kohlensäure oxydirt, deren Menge dem Gewichte nach bestimmt wird.

Bestimmung der Oxalsäure. — Die Oxalsäure wird aus den Auflösungen ihrer löslichen Salze gewöhnlich als oxalsaure Kalkerde gefällt, wenn sie ihrer Menge nach bestimmt werden soll. Ist daher die Oxalsäure in einer Flüssigkeit aufgelöst, so sättigt man die Auflösung genau durch Ammoniak und verdünnt sie mit Wasser. Hierauf setzt man zu derselben die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes, wozu sich in den meisten Fällen eine Auflösung von Chlorcalcium oder von essigsaurer Kalkerde am besten eignet; die entstandene oxalsaure Kalkerde wird ausgesüfst. Man könnte wohl aus dem Gewicht derselben das der Oxalsäure berechnen; da es aber schwer hält, durch Trocknen das Wasser der oxalsauren Kalkerde vollständig zu vertreiben, und da es unsicher ist, sie mit ihrem Wassergehalte zu bestimmen, so ist es am besten, die oxalsaure Kalkerde durch Glühen in kohlensaure Kalkerde zu verwandeln, und aus dem Gewichte derselben das der Oxalsäure zu bestimmen. Die Verwandlung der oxalsauren Kalkerde in kohlensaure geschieht auf die Weise, wie es S. 25 angegeben worden ist. — Man muss bei der Fällung der oxalsauren Kalkerde darauf sehen, dass die Flüssigkeit nicht freies Ammoniak enthält, oder wenn dies der Fall ist, den Zutritt der Luft so viel wie möglich vermeiden, weil dann nach einiger Zeit beim Zutritt der Luft, aufser der oxalsauren Kalkerde, auch noch kohlensaure Kalkerde gefällt wird. Will man das Zusetzen von Ammoniak bei Auflösung von nicht neutralen, sondern von sauren oxalsauren Salzen vermeiden, so kann man zur Fällung essigsaure Kalkerde anwenden, da die oxalsaure Kalkerde in Essigsäure nicht löslich ist.

Im Allgemeinen lässt sich die Kalkerde genauer durch Oxalsäure, als umgekehrt die Oxalsäure durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes niederschlagen und bestimmen.

Dass man bei der Fällung der Oxalsäure vermittelst eines Kalkerdesalzes einen Ueberschuss desselben anwendet, und die Flüssigkeit gewöhnlich mit Ammoniak zu übersättigen pflegt, ist aber nicht der alleinige Grund, weshalb besonders bei Mangel an gehöriger Vorsicht, oft ein nicht genaues Resultat erhalten wird, indem die gefällte oxalsaure Kalkerde mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werden kann, sondern es wirkt dazu auch die Eigenschaft der oxalsauren Kalkerde, sich mit kleinen

Mengen des fällenden Kalkerdesalzes, namentlich mit Chlorcalcium, zu verbinden. Es werden zwar diese Verbindungen durch Wasser zersetzt, und das Chlorcalcium kann durch Auswaschen von der oxalsauren Kalkerde getrennt werden, aber eine sehr geringe Menge von Chlorcalcium bleibt hartnäckig in der oxalsauren Kalkerde.

Die Bestimmung der Oxalsäure in den in Wasser auflöslichen oxalsauren Salzen geschieht auf dieselbe Weise wie die der Oxalsäure. Hat man ein auflösliches neutrales oxalsaures Salz zu untersuchen, so wird es blofs in Wasser aufgelöst und durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Hat man ein saures Salz, so wird die Auflösung desselben vorher mit Ammoniak genau gesättigt.

Die Oxalsäure wird durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes nicht vollständig als oxalsaure Kalkerde abgeschieden, wenn in der Auflösung Eisenoxyd, Chromoxyd oder Thonerde enthalten sind, deren oxalsaure Verbindungen mit der oxalsauren Kalkerde auflösliche Verbindungen bilden. Sind diese Oxyde in einer Auflösung enthalten, aus welcher die Oxalsäure als oxalsaure Kalkerde gefällt werden soll, so müssen sie zuvor durch Ammoniak abgeschieden werden.

Da die Oxalsäure das Gold aus einer Goldchloridauflösung reducirt, indem sie sich in Kohlensäure verwandelt (Theil I, S 634), so kann man diese Eigenschaft zu einer sehr genauen Methode benutzen, die Quantität der Oxalsäure in einer Auflösung oder in einem festen oxalsauren Salze zu bestimmen. Man wendet zur Reduction besser die Auflösung von Natrium- oder auch Ammoniumgoldchlorid als eine reine Goldchloridauflösung an, und vermischt sie mit der Auflösung der Oxalsäure, oder der des oxalsauren Salzes.

Die Reduction des Goldes aus seiner Chloridauflösung geht leicht und schnell oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Statten, wenn durch diese die Auflösungen der auflöslichen oxalsauren Salze oder auch die Auflösung der freien Oxalsäure reducirt werden soll. Enthält aber die Auflösung freie Chlorwasserstoffsäure, so ist es leicht möglich, dass selbst durch langes und anhaltendes Kochen gar kein Gold aus seiner Auflösung reducirt wird; es gelingt dies gewöhnlich erst, wenn man das Ganze mit einer grofsen Menge von Wasser verdünnt; aber auch dann geschieht die Reduction des Goldes vollständig erst nach langem Kochen. Weder Schwefelsäure noch Phosphorsäure äufsern eine

ähnliche Wirkung wie Chlorwasserstoffsäure, denn auch bei Anwesenheit ziemlich bedeutender Mengen jener Säuren erfolgt eine leichte Reduction des Goldes durch Oxalsäure, besonders wenn das Ganze bis zum Kochen erhitzt wird.

Will man die Oxalsäure vermittelst der Goldauflösung in Salzen bestimmen, die in Wasser ganz oder sehr schwer auflöslich sind, so werden sie in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Es muss aus so eben angeführten Gründen ein unnützer Ueberschuss dieser Säure möglichst vermieden werden. Man verdünnt darauf die Auflösung mit sehr vielem Wasser, fügt eine Goldauflösung im Ueberschuss hinzu, kocht, am besten in einem geräumigen Kolben, den man vielleicht durch reine Kalilösung von allem unsichtbaren Fettüberzug befreit hat, das Ganze längere Zeit hindurch, und lässt es einige Zeit an einem warmen Orte stehen, doch nicht im Sonnenlicht, durch welches ebenfalls eine geringe Menge Gold reducirt werden könnte. Durch das lange Kochen hat sich gewöhnlich das reducirte Gold zu einem Klumpen zusammengeballt, und lässt sich leicht aus dem Kolben herausnehmen und auswaschen. Nach dem Glühen bestimmt man sein Gewicht. Ein Atom trockener Oxalsäure entspricht $^2/_3$ Atom des reducirten Goldes. Der Sicherheit wegen, lässt man die vom Golde abfiltrirte Flüssigkeit noch längere Zeit, gegen Staub gut geschützt, an einem warmen Orte stehen, um zu sehen, ob sich vielleicht noch etwas Gold aus ihr abscheidet, was aber fast nie der Fall ist. — Das erhaltene Resultat ist ein sehr genaues, und die Methode, vermittelst einer Goldauflösung die Oxalsäure quantitativ zu bestimmen, ist unstreitig von allen Methoden die beste.

In der vom reducirten Golde abfiltrirten Flüssigkeit können die Basen bestimmt werden, mit welcher die Oxalsäure verbunden war. Man entfernt zuerst das überschüssig hinzugesetzte Gold aus derselben, was entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch Oxalsäure geschehen kann.

Da die neutralen oxalsauren Salze des Kali's und Natrons, so wie die der Baryterde, Strontianerde und selbst auch der Kalkerde, durch Glühen in neutrale kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man die Menge der Oxalsäure darin sehr leicht bestimmen, wenn man eine gewogene Quantität derselben glüht, und die Menge des entstandenen kohlensauren Salzes wägt, woraus sich dann die Menge der Oxalsäure und auch die des Krystallisationswassers leicht berechnen lässt. Die ge-

glühte oxalsaure Kalkerde muss dann noch auf die S. 25 beschriebene Weise mit kohlensaurem Ammoniak behandelt werden. — Man kann diese oxalsauren Salze auch nach einer weiter unten (S. 799) bei der Untersuchung der kohlensauren Salze anzuführenden Methode vermittelst geschmolzenen Boraxglases analysiren, wodurch man aus dem Gewichtsverlust nach dem Schmelzen die Menge der Oxalsäure und des etwa zugleich in der Verbindung enthaltenen Wassers gemeinschaftlich erfährt. — Andere oxalsaure Salze entwickeln beim Glühen ein Gemenge von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, indem die Base des Salzes rein zurückbleibt, deren Menge man bestimmt; der Verlust besteht dann in Oxalsäure und Wasser. Noch andere oxalsaure Salze geben nur Kohlensäuregas, indem die Base reducirt wird und als Metall zurückbleibt; doch sind diese Zersetzungen in vielen Fällen nicht so vollständig, dass man durch die Menge des erhaltenen Kohlensäuregases genau die der Oxalsäure bestimmen könnte (Theil I. S. 637). Auch durch Wägung des zurückgebliebenen Metalls würde man wohl dann erst ein genaues Resultat erhalten, wenn man dasselbe durch Salpetersäure oxydirte und durchs Glühen die Menge des Oxyds bestimmte.

In den in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen oxalsauren Salzen kann man die Menge der darin enthaltenen Oxalsäure auf die Weise bestimmen, dass man sie von der Base trennt. Es geschieht dies in den meisten Fällen dadurch, dass man das oxalsaure Salz hinlängliche Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kocht. Wenn die Base mit der Kohlensäure eine unlösliche Verbindung bildet oder durch kohlensaures Alkali überhaupt gefällt wird, so bleibt dieselbe ungelöst zurück, während die Oxalsäure sich mit dem Alkali verbindet und sich auflöst. Die Auflösung wird genau durch Chlorwasserstoffsäure gesättigt, und die Oxalsäure durch die Auflösung eines neutralen Kalkerdesalzes gefällt. Man erhält aber dadurch aus oben angeführten Gründen ein nicht so genaues Resultat, als wenn man die alkalische Flüssigkeit, ohne sie mit Ammoniak zu neutralisiren, mit Essigsäure sehr wenig übersättigt, und die Oxalsäure durch essigsaure Kalkerde fällt. In Ermangelung der letzteren kann man sich auch einer Chlorcalciumauflösung bedienen, doch muss man keinen unnöthigen Ueberschuss derselben hinzufügen. Jedenfalls steht aber diese Art der Untersuchung hinsichtlich der Genauigkeit hinter der, vermittelst einer Goldauflösung die Menge der Oxalsäure zu bestimmen, weit zurück.

Die Oxalsäure kann, namentlich in Verbindungen mit Salzen unorganischer Säuren, noch auf verschiedene andere Weisen ihrer Menge nach bestimmt werden.

Sie kann durch Kupferoxyd, wie organische Substanzen überhaupt, bei erhöhter Temperatur vollständig in Kohlensäure verwandelt werden. Man kann sie daher in ihren Verbindungen mit unorganischen feuerbeständigen Basen auf dieselbe Weise zerlegen, wie organische Substanzen. Diese Methode wird im letzten Abschnitte dieses Werkes (beim Wasserstoff) umständlich beschrieben werden, weshalb hier nur auf dieselbe verwiesen werden mag. Es ist hier nur zu bemerken, dass die Oxalsäure bei der Verbrennung nur Kohlensäure geben kann, deren Menge man bestimmt. Erhält man bei der Analyse zugleich Wasser, so rührt dies von dem Krystallwasser in dem zu untersuchenden Salze her. Ist das oxalsaure Salz mit unorganischen Salzen gemengt, die durch Kupferoxyd oder durch einen Strom von Sauerstoffgas bei höherer Temperatur nicht verändert werden, so lässt sich die Menge der Oxalsäure durch diese Methode aus der Menge der erhaltenen Kohlensäure sehr genau bestimmen. Nur muss hier darauf aufmerksam gemacht werden, was auch weiter unten bei der Beschreibung der Analysen organischer Körper hervorgehoben werden wird, dass die Gegenwart von feuerbeständigen Alkalien und von alkalischen Erden in so fern störend einwirken kann, als aus diesen auch bei Gegenwart von vielem Kupferoxyd die Kohlensäure nicht oder wenigstens nicht vollständig ausgetrieben werden kann.

Eine gute Methode zur Bestimmung der Oxalsäure gründet sich darauf, dass dieselbe durch Mangansuperoxyd bei Gegenwart von freier Schwefelsäure vollständig in Kohlensäure verwandelt wird, aus deren Menge die der Oxalsäure leicht bestimmt werden kann. Wenn man eine gewogene Menge des oxalsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Braunstein (der gar nicht von der höchsten Reinheit zu sein braucht, und nur keine kohlensauren Salze enthalten darf) mengt, und das Ganze mit Schwefelsäure behandelt, so kann man die entweichende Kohlensäure durch den Verlust bestimmen. Man wählt zu diesem Versuche ganz den Gang der Untersuchung, der S. 85 bei Gelegenheit der Prüfung des Braunsteins ausführlich beschrieben ist. Man kann sich auch der an dieser Stelle beschriebenen Apparate bedienen. Nur wendet man zu einer genau gewogenen

Menge des zu untersuchenden oxalsauren Salzes einen Ueberschuss von fein geriebenem Braunstein an, verfahrt im Uebrigen aber ganz so wie dort gezeigt worden ist. Der Gewichtsverlust besteht in Kohlensäure, aus welcher sich die Menge der Oxalsäure ergiebt.

Ist das zu analysirende oxalsaure Salz ein saures, oder wendet man zur Untersuchung Oxalsäurehydrat an, so muss die Substanz vor der Mengung mit Braunstein und etwas Wasser erst neutralisirt worden sein. Zur Sättigung der freien Oxalsäure kann man nicht füglich eine andere Base anwenden, als Ammoniak. Man thut deshalb die oxalsaure Verbindung zuerst in den Kolben *a* (S. 85 oder S. 87), übergiefst sie mit so viel Ammoniak als zur schwachen Uebersättigung nöthig ist, fügt dann Braunstein hinzu, und nachdem man in *b* concentrirte Schwefelsäure gebracht hat, wird der Apparat tarirt, und dann so verfahren, wie angegeben ist.

Statt des Braunsteins kann man sich des einfach-chromsauren Kali's bedienen, mit welchem man das oxalsaure Salz und etwas Wasser zusammenbringt, und das Ganze durch Schwefelsäure zersetzt. Die Methode und die anzuwendenden Apparate sind ganz dieselben wie die bei der Anwendung des Braunsteins.

Die Oxalsäure in allen oxalsauren Salzen wird durchs Erhitzen mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure in gleiche Volume von Kohlensäure- und Kohlenoxydgas zerlegt (Theil I, S. 635). Auch diese Eigenschaft der Oxalsäure kann man zur quantitativen Bestimmung derselben benutzen. Man muss dann aus dem erhaltenen Gasgemenge das Volumen des Kohlensäuregases bestimmen, indem man es durch Kalihydrat absorbiren lässt. Der Kohlenstoff der erhaltenen Kohlensäure entspricht der Hälfte der angewandten Oxalsäure. Aber diese Methode der Bestimmung ist den so eben angeführten Methoden nachzusetzen. In einem Falle zwar könnte es von Vortheil sein, die angegebene Eigenschaft der Oxalsäure zur quantitativen Bestimmung derselben anzuwenden. Ist nämlich ein oxalsaures Salz gemengt mit kohlensauren Salzen, und will man nur die Menge der Oxalsäure, nicht aber die der Kohlensäure, in dem Salzgemenge bestimmen, so zerlegt man es durchs Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, fängt die entweichenden Gasarten über Quecksilber in einer graduirten Glasröhre auf, lässt das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren, und

bestimmt das Volumen des nicht absorbirten Kohlenoxydgases, woraus sich leicht das der Oxalsäure in der zu untersuchenden Substanz berechnen lässt. Man muss bei dieser Untersuchung mehrere Vorsichtsmafsregeln anwenden, und namentlich die atmosphärische Luft des Apparates vor der Zersetzung der Oxalsäure durch Kohlensäuregas austreiben. Aber auch in diesem Fall ist diese Methode, die Oxalsäure zu bestimmen, umständlicher und kann unmöglich so genaue Resultate geben, als wenn auch hier die Menge der Oxalsäure vermittelst einer Goldauflösung gefunden wird.

Die Oxalsäure kommt, aufser mit kohlensauren Salzen auch in einigen Substanzen, namentlich im Guano, mit phosphorsauren Salzen vor. Eine Trennung der Oxalsäure von der Phosphorsäure würde jedenfalls mit Schwierigkeiten verbunden sein, wenn man nicht erstere durch eine Goldauflösung zersetzte. Aber auf diese Weise gelingt die quantitative Bestimmung beider Säuren sehr leicht.

Sind die oxalsauren und phosphorsauren Salze in Wasser auflöslich, also beide Säuren an Alkalien gebunden, so setzt man unmittelbar zu der Auflösung einen Ueberschuss einer Natriumgoldchloridauflösung, und erwärmt das Ganze. Aus dem reducirten Golde bestimmt man die Menge der Oxalsäure. In der vom reducirten Golde getrennten Flüssigkeit wird das noch aufgelöste Gold durch Oxalsäure abgeschieden, und darauf die Phosphorsäure durch eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia, zu welcher Chlorammonium und freies Ammoniak hinzugefügt ist, als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt. Das Resultat, welches man erhält, ist ein sehr genaues, und die Anwesenheit der Oxalsäure (eben so wie bei der Trennung der Kalkerde von der Magnesia Seite 39) bei der Fällung des Magnesiasalzes ganz ohne Nachtheil. In der von diesem Salze geschiedenen Flüssigkeit können nach Fortschaffung der Magnesia durch Baryterdehydrat noch die Alkalien ihrer Menge nach bestimmt werden.

Sind die oxalsauren und die phosphorsauren Salze in Wasser unlöslich, so wendet man ihre Auflösung in Chlorwasserstoffsäure an, vermeidet aber einen unnöthigen Ueberschuss dieser Säure. Nach dem Zusetzen der Goldauflösung muss dann noch sehr viel Wasser hinzugefügt werden, worauf man kocht, und aus dem reducirten Golde die Menge der Oxalsäure be-

stimmt. Aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man am besten das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoffgas, aber in der Kälte, (in einer heifsen Auflösung würden sich geringe Mengen von Schwefelsäure bilden,) und trennt dann die Basen von der Phosphorsäure nach früher erörterten Methoden.

Wie von der Phosphorsäure kann die Oxalsäure auch noch von mehreren anderen Säuren getrennt werden, welche gegen die Goldauflösung keine reducirende Wirkungen äufsern.

Bestimmung der Kohlensäure. — Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht auf verschiedene Weise. Hat man Kohlensäure im gasförmigen Zustande, und will man die Menge derselben bestimmen, so misst man zuerst in einer graduirten Glasröhre das Volumen derselben genau über Quecksilber; hierauf befestigt man eine kleine Stange oder Kugel von Kalihydrat, die befeuchtet worden ist, an einen geglühten Klaviersaitendraht von Eisen oder an einen feinen Platindraht, und bringt sie durch das Quecksilber in die Röhre. Das Drahtende darf nicht über die Oberfläche des sperrenden Quecksilbers hervorragen, weil längs des Drahtes, welcher nicht vom Quecksilber benetzt wird, ein theilweiser Umtausch des abgesperrten Gases mit der äufseren Luft stattfinden könnte. Die Kohlensäure wird von dem Kali langsam absorbirt; wenn nach 24 Stunden keine Absorption mehr stattfindet, so zieht man den Draht mit dem Kalihydrat aus der Röhre, und bestimmt genau das Volumen des nicht absorbirten Gases, wodurch sich das des Kohlensäuregases ergiebt. Aus dem Volumen des absorbirten Kohlensäuregases bestimmt man das Gewicht desselben nach Methoden, welche im letzten Abschnitte dieses Werkes werden angegeben werden.

Ist hingegen das Kohlensäuregas in einer grofsen, nicht graduirten Glasglocke über Quecksilber enthalten, so legt man etwas Kalihydrat in ein kleines Gläschen, überbindet dies mit Handschuhleder, und schiebt es, wenn es genau gewogen worden ist, an einem geglühten eisernen Klaviersaitendraht oder Platindraht befestigt, durch das Quecksilber in die Glocke. Es wird die Kohlensäure langsam absorbirt; wenn nach längerer Zeit die Absorption aufgehört hat, zieht man das Gläschen mit dem Drahte aus der Glocke, reinigt es von den anhängenden Quecksilberkügelchen, und wägt es. Die Gewichtszunahme zeigt die Menge der absorbirten Kohlensäure an. — Es versteht sich, dass bei Anwendung dieser Methoden das Kohlensäuregas nicht

mit solchen Gasarten gemengt sein darf, welche von dem Kalihydrat auch absorbirt werden.

Wenn die Kohlensäure in festen Substanzen enthalten ist, so richtet sich die quantitative Bestimmung derselben gewöhnlich darnach, ob sie sich durch Glühen leicht von den mit ihr verbundenen Basen trennen lässt oder nicht. Die meisten Verbindungen der Kohlensäure sind von der Art, dass sie beim Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die Kohlensäure vollständig verlieren. Es lässt sich daher in solchen Verbindungen die Menge der Kohlensäure sehr genau durch den Glühverlust bestimmen, wenn nicht aufser der Kohlensäure zugleich noch andere flüchtige Bestandtheile zugegen waren. In den Verbindungen der Kohlensäure mit allen eigentlichen Metalloxyden, so wie auch in denen mit der Talkerde, kann auf diese Weise der Gehalt an Kohlensäure bestimmt werden; es bleibt dann das Metalloxyd oder die Talkerde rein zurück. Wenn das Metalloxyd sehr leicht reducirbar ist, wie z. B. Bleioxyd, Cadmiumoxyd u. s. w., so geschieht das Glühen in einem gewogenen kleinen Porcellantiegel; ist dies hingegen nicht der Fall, so nimmt man dazu einen Platintiegel.

Einige kohlensaure Verbindungen, die zwar beim Glühen ihren Gehalt an Kohlensäure leicht verlieren, deren Metalloxyde aber während dessen durch den Zutritt der Luft höher oxydirt werden, wie z. B. kohlensaures Eisenoxydul, kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Kobaltoxyd, müssen auf eine andere Weise untersucht werden. Man kann sie in der Atmosphäre einer Gasart glühen, in welcher die Metalloxyde sich nicht höher oxydiren können. Hierzu eignen sich von den Gasarten, die man sich leicht verschaffen kann, nur Stickstoffgas und Kohlensäuregas, da die anderen auf die Metalloxyde einwirken, und sie entweder reduciren, oder andere Verbindungen mit ihnen bilden. Da es jedoch mit Umständen verknüpft ist, einen Strom von Stickstoffgas über die gewogene Verbindung, während sie geglüht wird, zu leiten, so bedient man sich gewöhnlich des Kohlensäuregases dazu, obgleich in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas die Kohlensäure durch Glühen schwerer aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, als in der Atmosphäre einer jeden anderen Gasart.

Es wird zu dieser Operation ein Apparat angewandt, wie er S. 150 abgebildet ist. Die zu untersuchende Verbindung

wägt man in der Glaskugel *e*, und verbindet sie mit einer Entbindungsflasche. In dieser wird ein Strom von Kohlensäuregas, aus Kreide und verdünnter Salpetersäure, oder auch aus verdünnter Schwefelsäure, entwickelt; um dieses Gas zu trocknen, leitet man es durch concentrirte Schwefelsäure und dann durch eine Röhre, in welcher sich Chlorcalcium befindet. Wenn der ganze Apparat sich mit Kohlensäuregas angefüllt hat, bringt man nach und nach die Kugel durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge zum Glühen, und fährt mit dem Glühen ziemlich lange fort. Während des Erkaltens lässt man noch das Kohlensäuregas über die Verbindung streichen, aber nach dem gänzlichen Erkalten leitet man trockene atmosphärische Luft durch den Apparat, und wägt dann die Glaskugel. Der Gewichtsverlust, der durch das Glühen entstanden ist, zeigt den Gehalt an Kohlensäure in der zur Untersuchung angewandten Verbindung an. Es ist nothwendig, nach dem Wägen die Glaskugel noch einmal mit dem Apparate zu verbinden und von Neuem zu glühen, um zu sehen, ob die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, oder ob noch ein zweiter Gewichtsverlust entsteht. Endlich muss man die geglühte Verbindung mit etwas Wasser, und darauf mit Chlorwasserstoffsäure übergiefsen, um zu sehen, ob auch hierdurch keine Entwickelung von Kohlensäuregas mehr entsteht. Auf dieselbe Weise verfährt man, wenn neben den genannten Oxyden noch andere Basen mit der Kohlensäure verbunden sind, was gewöhnlich der Fall ist. Nur wenn kohlensaure Kalkerde zugleich einen Bestandtheil der zu untersuchenden Verbindung ausmacht, darf diese Methode nicht angewandt werden, da durch Glühen mit der Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die kohlensaure Kalkerde ihre Kohlensäure nicht vollständig verliert. — Es muss hierbei bemerkt werden, dass das Eisenoxydul im kohlensauren Eisenoxydul sich beim Glühen auf Kosten der Kohlensäure zum Theil höher oxydirt, und sich in Eisenoxydul-Oxyd verwandelt.

Enthält eine kohlensaure Verbindung, die ihren Gehalt an Kohlensäure durchs Glühen leicht verliert, zugleich noch Wasser, so muss nothwendig die Quantität desselben mit bestimmt werden. Man muss zu dem Ende die kohlensaure Verbindung in einer kleinen Retorte, welche zuerst leer, und dann mit der zu untersuchenden Verbindung gewogen worden ist, glühen, das entweichende Wasser auffangen und wägen. Wenn man die Menge desselben von dem ganzen Gewichtsverlust, den die koh-

lensaure Verbindung durchs Glühen erlitten hat, abzieht, so ergiebt sich die Menge der Kohlensäure in der Verbindung.

Man verfährt hierbei am besten auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre, die von starkem Glase sein muss, eine Glaskugel, so dass daraus ein kleiner Kolben entsteht, der beistehende Figur *a* hat. Wenn man dann das Gewicht desselben bestimmt hat, so legt man so viel von der kohlensauren Verbindung in die Kugel, wie man zur Untersuchung anwenden will; hierauf wägt man das Ganze, und erfährt dadurch die Menge der Verbindung, die zu dem Versuche angewandt wird. Man zieht nun die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dass dadurch die Form einer kleinen Retorte entsteht, wie die unten stehende Figur *a* zeigt. Diese wird darauf wieder gewogen, und dann durch eine Cautschuck-

Fig. 18.

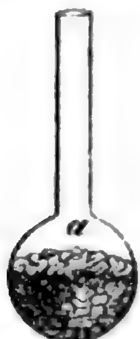



Fig. 19.

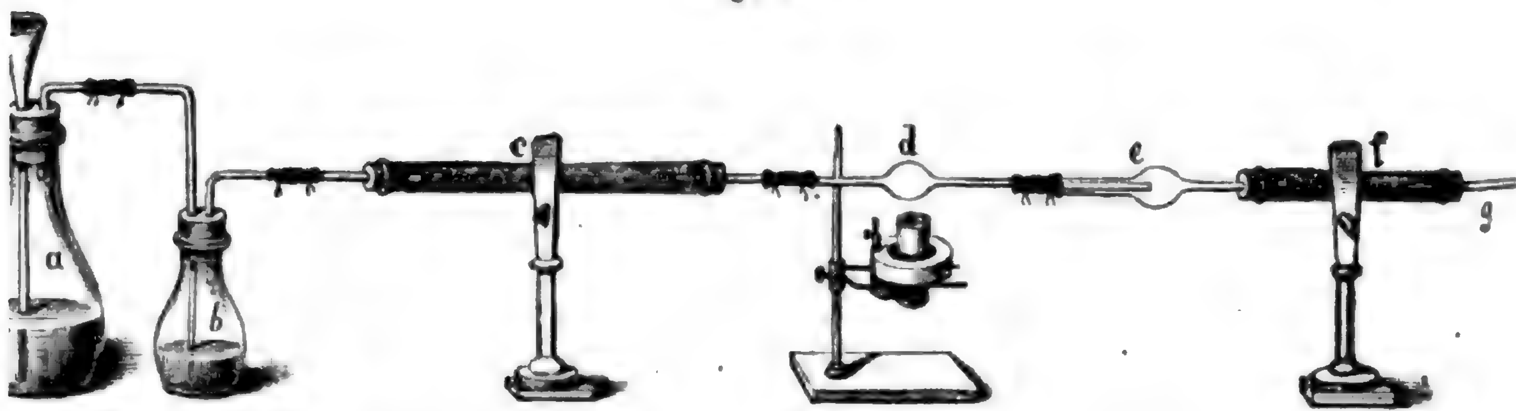
röhre mit einer kleinen Vorlage *b* in Verbindung gesetzt; die Spitze der Vorlage *b* geht in eine kleine Glasröhre *c*, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist. Die Vorlage *b* und die Röhre *c* werden mit der Cautschuckröhre vor dem Versuche gewogen. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Kugel *a* längere Zeit hindurch durch eine Spirituslampe. Der gröfste Theil des entweichenden Wassers sammelt sich in der Vorlage *b*; ein Theil davon wird als Dampf weiter geführt und durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig absorbirt. Wenn die Glaskugel *a* von sehr starkem Glase ist, so kann man eine solche Hitze geben, dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten schneidet man die Spitze der Retorte bei *d* ab, weil ein Wassertropfen an dem Ende der Spitze hängen bleibt, und wägt die Vorlage *b* mit der Röhre *c* und der Spitze, doch wartet man so lange damit, bis das schwerere

Kohlensäuregas durch atmosphärische Luft verdrängt worden ist. Hierauf trocknet man die Spitze und wägt sie allein. Die Gewichtszunahme, welche die Vorlage *b* und die Röhre *c* erhalten haben, besteht, nach Abzug des Gewichtes der getrockneten Spitze, aus Wasser. Man wägt nun noch die Retorte *a*, und rechnet das Gewicht der Spitze hinzu. Durch den Gewichtsverlust erfährt man die Menge des Wassers und der Kohlensäure gemeinschaftlich. Da nun die Menge des erhaltenen Wassers bekannt ist, so ergiebt sich dadurch die Menge der Kohlensäure von selbst.

Da aus wasserhaltigen kohlensauren Verbindungen das Wasser leichter als die Kohlensäure durch eine nicht sehr bedeutende Hitze vollständig ausgetrieben wird, und oft selbst durch eine sehr starke Hitze die Kohlensäure doch nicht vollständig verjagt wird, so ist es besser, auf die so eben beschriebene Weise die Menge des Wassers allein zu bestimmen. Um dann die gemeinschaftliche Menge des Wassers und der Kohlensäure zu erfahren, glüht man eine gewogene Quantität der Verbindung in einem Platintiegel. Man kann auch die Menge der Kohlensäure für sich allein bestimmen; dies geschieht dann auf die Weise, wie es gleich weiter unten wird beschrieben werden.

Genauer noch als nach der beschriebenen Methode kann man sich zur Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers eines Apparates bedienen, der in beifolgender Figur 20. abgebildet ist. Man wägt die zu untersuchende Verbindung in der Glas-

Fig. 20.




kugel *d* ab, und zieht darauf die eine Glasröhre dieser Kugel in eine Spitze aus und wägt die Glaskugel wiederum. Mit *d* wird durch ein Cautschuckrohr eine zweite ähnliche Kugel *e* so verbunden, dass die in eine Spitze ausgezogene Glasröhre bis in die Kugel *e* reicht, an welcher eine kleine Röhre mit Chlorcal-

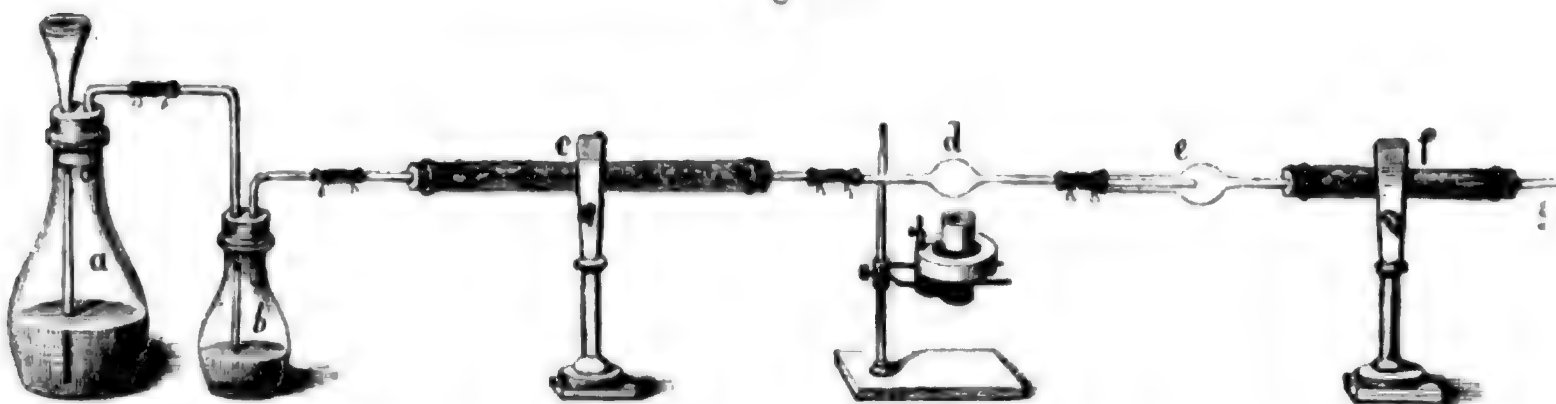
cium *f* auf die Weise angebracht ist, dass die eine Glasröhre der Kugel *e* durch den Kork der Glasröhre *f* luftdicht geht. Ehe man die Kugel *e* anbringt, wird sie mit dem Rohre *f* und der Cautschuckröhre, die sie mit der Kugel *d* verbindet, gewogen.

Man bringt darauf die Kugelröhre *d*, durch eine Cautschuckröhre mit einem Apparate *a* in Verbindung, aus welchem man Kohlensäuregas entbindet, das zum vollständigen Trocknen erst durch die concentrirte Schwefelsäure der Flasche *b*, und sodann durch die Chlorcalciumröhre *c* geleitet wird. Wenn das Gas den Apparat vollständig angefüllt hat, erhitzt man die Kugel *d* sehr allmälig und verstärkt langsam die Hitze bis zum Glühen der Kugel. Das Wasser tritt durch die Spitze in die Kugel *e*, in welcher sich der gröfste Theil desselben verdichtet, ein anderer kleinerer Theil desselben, der als Wasserdampf fortgeht, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *f* absorbirt, und durch die Spitze *g* geht das Kohlensäuregas fort.

Wenn keine neuen Tropfen Wasser bei der Spitze *e* mehr entstehen, so vermindert man die Hitze allmälig und lässt das Ganze erkalten, während noch immer während des Erkaltens Kohlensäuregas durch den Apparat geleitet wird. Nach dem gänzlichen Erkalten aber wird das Kohlensäuregas in dem Apparate durch getrocknete atmosphärische Luft ausgetrieben, indem man die Entbindungsflasche *a* abbindet, und vorsichtig Luft durch den Apparat bläst. Dann wird die Menge der geglühten Verbindung in *d*, so wie die Menge des erhaltenen Wassers, wovon die gröfste Menge sich in *e* befindet, und nur ein kleiner Theil durch das Chlorcalcium in der Röhre *f* verdichtet worden ist, bestimmt. Dies kann aber nicht unmittelbar durch Wägung der beiden Kugeln *d* und *e* mit dem Rohre *f* geschehen. Der letzte Tropfen des aus der Verbindung ausgetriebenen Wassers bleibt in der Spitze sitzen, die in *e* endigt; deshalb schneidet man vermittelst einer scharfen Feile den einen Theil der Glasröhre mit der Spitze hinter der Kugel *d* ab, und wägt die Kugel *e* mit der Röhre *f* und dem Theil der Glasröhre, welcher vorher mit der Kugel *d* verbunden war, zusammen. Darauf trocknet man diesen und wägt ihn allein. Man wägt ferner die Kugel *d* ohne den abgeschnittenen Theil der Glasröhre, und addirt zu diesem Gewicht das des letzteren. Hierdurch erfährt man, wie viel die Substanz in *d* an Gewicht verloren hat; der Gewichtsverlust besteht in Kohlensäure und in Wasser. Durch das Gewicht der

Kugel *e*, der Röhre *f* und der von *d* abgeschnittenen Glasröhre nach dem Versuche, erfährt man das Gewicht des Wassers.

Fig. 21.




Was nun an dem ursprünglichen Gewicht der angewandten Verbindung nach Abzug des Wassers fehlt, ist Kohlensäure.

Man könnte zwar bei diesem Versuch die Kugel *e* weglassen, und die ganze Menge des Wassers durch das Chlorcalcium in der Röhre *f* absorbiren lassen. Dadurch würde indessen in den meisten Fällen die Bestimmung des Wassers nicht genau ausfallen; auch könnte dies nur geschehen, wenn die Menge des Wassers sehr gering ist; bei gröfseren Mengen desselben würde ein Theil des Chlorcalciums aufgelöst werden, und beinahe bis zur Spitze *g* fliefsen, wodurch Wasser, wenn auch nur durch Verdampfung, verloren gehen könnte. Auch würde man sich in diesem Fall nicht von der Qualität des ausgetriebenen Wassers überzeugen können.

Statt das Glühen der Verbindung in dem beschriebenen Apparate in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas stattfinden zu lassen, kann dies auch in anderen Gasarten geschehen, selbst in atmosphärischer Luft, wenn nicht beim Glühen eine höhere Oxydation vermieden werden muss. Um atmosphärische Luft durch den Apparat während des Glühens zu leiten, kann man die Entbindungsflasche *a* mit einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Gasbehälter vertauschen, wie er Theil I, S. 765 abgebildet ist. Wenn die zu untersuchende Substanz durch eine Behandlung mit Wasserstoffgas nicht wesentlich verändert wird, kann man sich auch dieses Gases bedienen, und es in der Flasche *a* auf die bekannte Weise durch Zink und verdünnte Schwefelsäure entwickeln.

In den Verbindungen der Kohlensäure mit den feuerbeständigen Alkalien, so wie mit der Baryterde, der Strontianerde,

und selbst mit der Kalkerde, kann die Kohlensäure nicht durch Glühen verjagt werden; denn auch die kohlensaure Kalkerde verliert, wie schon bemerkt, ihren Kohlensäuregehalt durch starkes Glühen in einem Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge nicht vollständig. Um in diesen Verbindungen den Gehalt der Kohlensäure zu bestimmen, kann man sich, nach v. Schaffgotsch, des geschmolzenen Boraxglases bedienen. Es entspricht dasselbe allen Anforderungen auf das vollständigste. Es ist vollkommen feuerbeständig, und lässt sich, da es wenig hygroskopisch ist, mit Genauigkeit wägen; aufserdem zerlegt es im Schmelzen die kohlensauren Salze leicht, und verursacht dabei, wegen seiner Zähflüssigkeit, kein Umherspritzen.

Das Verfahren hierbei ist folgendes: Reines, wasserhelles Boraxglas, in der Menge von 2 bis 7 Grammen wird in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge umgeschmolzen, und nach dem Erkalten genau tarirt. Dann schüttet man das kohlensaure Salz entweder in Stücken oder auch in Pulverform auf die Oberfläche des Boraxglases, wägt es genau und schmelzt das Boraxglas unter vorsichtiger Steigerung der Hitze, bis es ungefähr nach einer Viertelstunde als klares Glas ruhig fliefst. Die Wägung des erkalteten Tiegels giebt die Menge der Kohlensäure als Verlust. Wiederholtes Schmelzen lässt in fast allen Fällen das frühere Gewicht unverändert.

Diese Methode kann natürlich auch bei anderen kohlensauren Verbindungen angewandt werden. Wenn diese durch blofses Glühen die Kohlensäure leicht verlieren, so erhält man dadurch die Menge der Kohlensäure leichter und in kürzerer Zeit. Aber bei der Bestimmung der Oxalsäure in den Verbindungen desselben mit den Alkalien und den alkalischen Erden kann diese Methode, wie dies schon oben S. 788 erwähnt wurde, mit Vortheil angewandt werden.

In allen kohlensauren Verbindungen kann man durch Behandlung mit Säuren die Kohlensäure austreiben, die unter Brausen gasförmig entweicht. Man kann nun die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure entweder auf die Weise bestimmen, dass man das ausgetriebene Kohlensäuregas über Quecksilber auffängt, und es seinem Volumen nach bestimmt, oder dass die Menge derselben durch den Gewichtsverlust gefunden wird.

Nach der ersteren Methode verfährt man folgendermafsen: Hat man in einer festen kohlensauren Verbindung die Menge

der Kohlensäure zu bestimmen, so bringt man eine gewogene Menge davon in eine mit Quecksilber gefüllte graduirte Glasröhre, welche über Quecksilber steht. Hat man die kohlensaure Verbindung in pulverförmigem Zustande, so wickelt man eine gewogene Menge davon in feines Filtrirpapier fest ein, und bringt sie ebenfalls in den mit Quecksilber gefüllten graduirten Cylinder. Man führt darauf in den Cylinder eine flüssige Säure, welche die Kohlensäure sogleich aus der Verbindung austreibt. In den meisten Fällen wählt man dazu Chlorwasserstoffsäure von mäfsiger Stärke, und wendet davon eine überschüssige Menge an. Man giefst die Säure in ein kleines Reagensglas, das man ganz damit anfüllt, und das man mit dem Daumen verschliefsen kann. So verschlossen und befestigt an einem Klaviersaiten- oder einem feinen Platindraht bringt man es in das Quecksilber des Cylinders, und lässt die Säure in denselben treten. In der Säure hat man vorher etwas kohlensaures Natron aufgelöst, um sie mit Kohlensäure zu sättigen, damit sie nichts von der Kohlensäure der zu untersuchenden Verbindung absorbiren kann. — Wenn die Säure die Verbindung vollständig zersetzt hat, und das entstandene Kohlensäuregas sich nicht vermehrt, so zieht man das Glas heraus, und bestimmt das Volumen des Kohlensäuregases nach Vorschriften, die später werden angegeben werden. Das Volumen der Flüssigkeit muss man vorher gemessen haben. Man nimmt an, dass das gemessene Volumen des Kohlensäuregases vollkommen feucht sei, obgleich man die Tension der Dämpfe der angewandten Säure nicht genau kennt. Genauer ist es daher, die saure Flüssigkeit aus dem Cylinder fortzuschaffen, was oft etwas schwierig ist, und durch Löschpapier bewirkt werden muss. Sodann trocknet man das Kohlensäuregas vollkommen durch eine Stange von geschmolzenem Chlorcalcium, die man an einen Klaviersaiten- oder feinen Platindraht befestigt und durch das Quecksilber in das Gas bringt.

Die zweite Methode, die Kohlensäure in ihren Verbindungen zu bestimmen, ist, dass man eine gewogene Menge derselben durch eine gewogene oder tarirte Menge einer Säure zersetzt, und nach vollständiger Zersetzung die entwichene Kohlensäure durch den Gewichtsverlust findet.

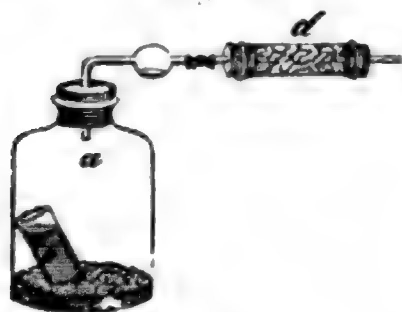
Um die quantitative Bestimmung der Kohlensäure auf diese Weise zu bewerkstelligen, hat man in neuerer Zeit eine Menge von Methoden vorgeschlagen. Die einfachste von allen ist die,

dass man auf einer Wage, welche bei einer etwas starken Belastung noch für kleine Gewichtsmengen empfindlich ist, in irgend einem Glase eine hinreichende Menge der Säure abwägt, die zur Zersetzung angewandt werden soll, und eine gewogene Menge der kohlensauren Verbindung hineinbringt. Wenn man Sorge getragen hat, dass durch ein concaves Glas, welches über das Gefäfs gelegt worden ist, nichts durchs Verspritzen hat verloren gehen können, so giebt nach vollständiger Zersetzung der Gewichtsunterschied die Menge der Kohlensäure an.

Es ist dies indessen keine Methode, die ein sehr genaues Resultat geben kann. Da es oft sehr lange dauert, bis die Zersetzung vollständig bewirkt worden ist, so kann sich leicht etwas von der zur Zersetzung angewandten Säure verflüchtigen; oder wenn diese zwar schwer flüchtig, aber in einem verdünnten Zustande ist, so kann etwas von dem Wasser derselben verdunsten. Einen noch gröfseren Verlust erhält man dann, wenn man, wie dies manchmal der Fall ist, eine gelinde Wärme anwenden muss, um die Zersetzung zu bewirken. Man wendet daher diese Methode vorzüglich nur dann an, wenn man die Kohlensäure in einer Auflösung bestimmen will. Man tarirt diese, so wie die anzuwendende Säure, jede in einem Becherglase, giefst alsdann eine der Flüssigkeiten vorsichtig zur andern, und bestimmt durch den Gewichtsverlust, doch erst nach längerer Zeit, die Menge der Kohlensäure. Zur Bestimmung der Kohlensäure zu technischen Zwecken ist diese Methode oft zweckmäfsig.

Um den Verlust bei Bestimmung der Kohlensäure zu mehr wissenschaftlichen Zwecken ganz zu vermeiden, richtet man den Versuch auf folgende Weise ein: Man legt in eine Flasche *a*, die eine ziemlich weite Mündung hat und mit einem Korke verschlossen werden kann, eine abgewogene Menge der zur Untersuchung bestimmten kohlensauren Verbindung, und bringt dann zugleich durch die Mündung ein kleines Gefäfs *b* mit einer zur Zersetzung der Substanz hinreichenden Menge von Chlorwasserstoffsäure, oder einer anderen Säure, welche aber noch nicht mit der kohlensauren Verbindung in Berührung kommen darf. Dies geschieht am besten dadurch, dass man ein Stück einer Barometerröhre, die ei-

Fig. 22.



nen weiten Durchmesser hat und an einem Ende zugeschmolzen ist, mit der Säure füllt, und das Ganze an die eine Wand der Flasche *a* lehnt; besser ist es, wenn man diesem kleinen Gefäfs *b* einen platten Boden giebt, so dass es in der Flasche *a* aufrecht stehen kann. Die Flasche wird darauf mit einem Korke verschlossen, durch welchen eine Gasentbindungsröhre geht; diese ist durch eine Cautschuckröhre mit einem kleinen Rohr *d*, das mit Chlorcalcium angefüllt ist, verbunden. Es wird nun das Ganze auf einer Wage, die bei einer ziemlich grofsen Belastung noch für sehr kleine Gewichte empfindlich ist, gewogen, oder vielmehr nur tarirt. Ist dies geschehen, so bewegt man die Flasche *a*, um das kleine Gefäfs *b*, in welchem die Säure enthalten ist, umzuwerfen. Die Säure kommt dann mit der kohlensauren Verbindung in Berührung und bewirkt die Zersetzung derselben. Alles Wasser, das durch Verspritzung oder Verdampfung in anderen Apparaten verloren gehen könnte, wird durch das Chlorcalcium der Röhre *d* absorbirt. Wird die kohlensaure Verbindung schwer und nur durch Mitwirkung von Wärme zersetzt, so kann man auch die Flasche *a* erwärmen, ohne einen Verlust befürchten zu dürfen. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so nimmt man vorsichtig auf kurze Zeit den Kork ab, damit das Kohlensäuregas, welches noch in der Flasche *a* enthalten ist, sich mit atmosphärischer Luft mengen und durch diese ausgetrieben werden kann. Dann verschliefst man die Flasche wieder und bestimmt, doch erst am anderen Tage, das Gewicht derselben. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der entwichenen Kohlensäure an.

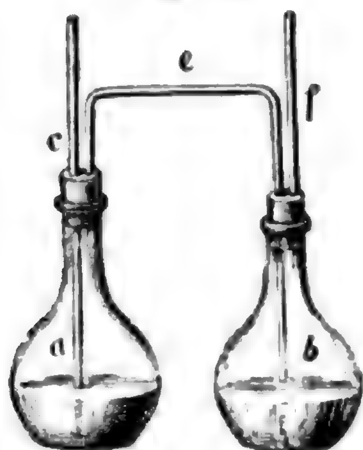
Fig. 23.

Wenn die Menge der entweichenden Kohlensäure nicht sehr bedeutend ist, oder wenn sich dieselbe nur langsam entwickelt, so ist es nicht nöthig, vor der Chlorcalciumröhre *d* eine kleine Kugel zur Ansammlung des mit dem Kohlensäuregase entweichenden Wassers anzubringen, und man kann dann eine aufrechtstehende Chlorcalciumröhre auf der Entbindungsflasche anbringen, wie in beistehender Figur.

Sehr zweckmäfsig kann man sich zur Bestimmung der Kohlensäure des Apparates bedienen, der schon S. 85 bei der Untersuchung des Braunsteins beschrieben ist, und dessen Einrichtung von Fresenius und Will herrührt. Die zu untersuchende

feste kohlensaure Verbindung wird, nachdem man ihr Gewicht genau bestimmt hat, in das Kölbchen *a* gebracht, und dann noch Wasser hinzugefügt. Das Kölbchen *b* enthält concentrirte Schwefelsäure. Die Röhre *c* ist bei *d* mit einem Wachskügelchen luftdicht verschlossen, am anderen Ende geht sie beinahe bis auf den Boden des Kölbchens *a*. Die Verbindungsröhre beider Kölbchen *e* geht in dem Kölbchen *b* bis beinahe auf den Boden des Kölbchens; sie ist an beiden Seiten offen, so wie die Röhre *f*. Der Apparat wird auf einer Wage tarirt, worauf, nachdem man auf der Röhre *f* einen durchbohrten Kork angebracht hat, man etwas Luft aus dem Apparat saugt, wodurch etwas Schwefelsäure von *b* nach *a* fliefst, worauf sich sogleich Kohlensäuregas entwickelt, welches nur aus der Röhre *f* entweichen kann, nachdem es vorher durch die Schwefelsäure der Flasche *b* gegangen und durch diese von dem Wasserdampf befreit worden ist. Wenn die Entwickelung der Kohlensäure nachgelassen hat, wiederholt man das Aussaugen der Luft, und lässt dadurch wieder etwas Schwefelsäure von *b* nach *a* fliefsen. Wenn auch nach längerer Zeit keine Entwickelung von Kohlensäure mehr zu bemerken ist, nimmt man das Wachskügelchen bei *d* fort, saugt an der Mündung der Röhre *f* atmosphärische Luft durch den Apparat, um alle Kohlensäure aus demselben auszutreiben, und wägt ihn darauf. Der Gewichtsverlust zeigt die verjagte Kohlensäure an.

Fig 24.



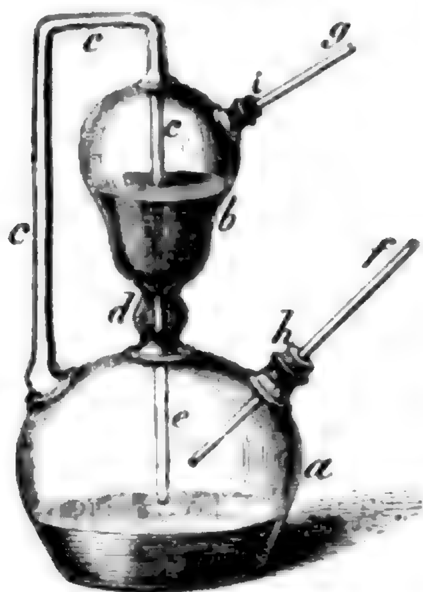

Diese Bestimmung der Kohlensäure giebt hinreichend genaue Resultate, und kann nur dadurch etwas minder genau ausfallen, dass etwas Kohlensäure von der Flüssigkeit der Flasche *a* absorbirt wird, und nur nach längerer Zeit durch den Eintritt der atmosphärischen Luft aus derselben wieder entweicht.

Besonders bequem ist dieser Apparat, wenn man die Kohlensäure in einer Auflösung bestimmen will. Man bringt diese unmittelbar in das Kölbchen *a*, und zersetzt sie durch Schwefelsäure.

Dieser Apparat ist wesentlich verbessert worden. In umstehender Fig. 25 ist die Modification desselben abgebildet. In den Raum *a* bringt man durch die Oeffnung *h* eine abgewogene Menge der zu untersuchenden kohlensauren Verbindung; oder die Auflösung derselben. Man verschliefst *h* mit einem Kork, durch den eine Glasröhre *f* geht. Ist die kohlensaure Verbin-

dung im trockenen Zustande, so übergiefst man sie darauf mit Wasser. In den Raum *b*, der mit *a* durch einen gläsernen Hahn bei *d* in Verbindung ist, bringt man durch die gleichfalls mit einem durch eine Glasröhre durchbohrten Kork zu verschliefsende Oeffnung *i* concentrirte Schwefelsäure. Nachdem das Ganze tarirt worden ist, verschliefst man die Oeffnung bei *f* mit einem Wachspfropfen. Man öffnet darauf den Hahn bei *d* so, dass ein Theil der Säure tropfenweise durch die Röhre *e* in den Raum von *a* tritt, und die kohlensaure Verbindung zersetzt. Das Kohlensäuregas geht durch die Röhre *ccc*, welche bis fast auf den Boden des Raumes *b* reicht, durch die concentrirte Schwefelsäure, durch welche sie getrocknet wird, und entweicht aus der Oeffnung bei *g*. Wenn eine hinreichende Menge Schwefelsäure ganz allmälig durch *e* herabgeflossen, die Zersetzung der kohlensauren Verbindung vollständig erfolgt ist und das Brausen ganz aufgehört hat, wird der Wachspfropfen bei *f* weggenommen, ein durchbohrter Kork auf *g* gesetzt, und durch *g* Luft durch den Apparat gesaugt. Nach dem Wägen wird die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust gefunden.

Fig. 25.



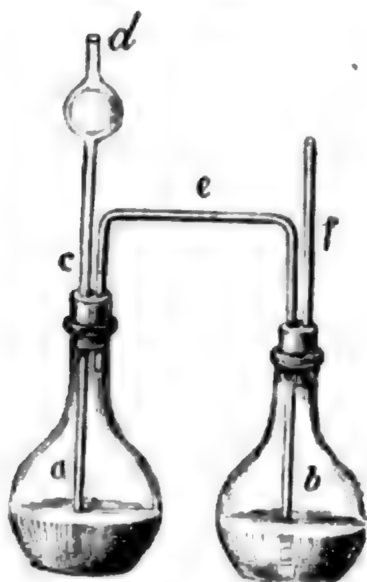

Man verfertigt diesen sehr zweckmäfsigen Apparat von einem so geringen Gewichte (von 42 bis 43 Grammen), dass er selbst auf feinen Wagen gewogen werden kann. Da die Menge der concentrirten Schwefelsäure in *b* nicht zu gering sein darf, so wiegt er mit derselben 80 bis 100 Gramme. Er ist daher auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen zu gebrauchen, wenn die kohlensaure Verbindung von der Art ist, dass sie durch Schwefelsäure zersetzt werden kann. Es kann nur die zersetzte Flüssigkeit in *a* nicht gut weiter untersucht werden, da sie etwas schwer aus *a* vollständig heraus zu bringen ist.

Wenn die mit der Kohlensäure verbundenen Basen mit der Schwefelsäure unlösliche und schwerlösliche Verbindungen bilden, so sind diese Methoden nicht gut anwendbar, weil dann das entstandene un- oder schwerlösliche schwefelsaure Salz Theile der noch nicht zersetzten kohlensauren Verbindung umhüllen

und gegen die Einwirkung der Säure schützen kann. Man ändert dann, nach Fresenius, den oben S. 803 beschriebenen Apparat in etwas. Diese Veränderung besteht vorzüglich darin, dass die Röhre *c* der Flasche *a* nicht weit von ihrer Mündung *d* eine beträchtliche Erweiterung hat, oder dass eine Glaskugel an *c* angeblasen ist. Die Röhre *c* muss ferner bei diesen Versuchen an dem anderen Ende, welcher bis beinahe auf den Boden der Flasche *a* geht, in eine feine Spitze ausgezogen sein.

Man verfährt nun folgendermafsen: Die kohlensaure Verbindung wird, nachdem sie genau ihrem Gewichte nach bestimmt ist, in die Flasche *a* gebracht; die Erweiterung der Röhre *c* füllt man mit Chlorwasserstoffsäure, oder besser mit Salpetersäure, und zwar mit mehr als zur Zersetzung des kohlensauren Salzes nothwendig ist. Man verschliefst dann sogleich die Mündung der Röhre *c* bei *d* mit einem Wachskügelchen, so dass nichts von der Säure durch die enge Mündung in die Flasche *a* fliefsen kann. Nachdem der Apparat tarirt worden ist, nimmt man auf einen Augenblick den Wachspfropfen *d* fort, befestigt ihn aber sogleich wieder auf der Mündung der Röhre, damit nur etwas von der Säure ausfliefsen kann, und fährt damit fort, bis die kohlensaure Verbindung vollständig zersetzt ist und keine Kohlensäure mehr durch die Schwefelsäure der Flasche *b* streicht und aus *f* entweicht. Dann nimmt man den Wachspfropfen bei *d* fort, saugt bei *f* atmosphärische Luft durch den Apparat, und bestimmt die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust.

Fig. 26.

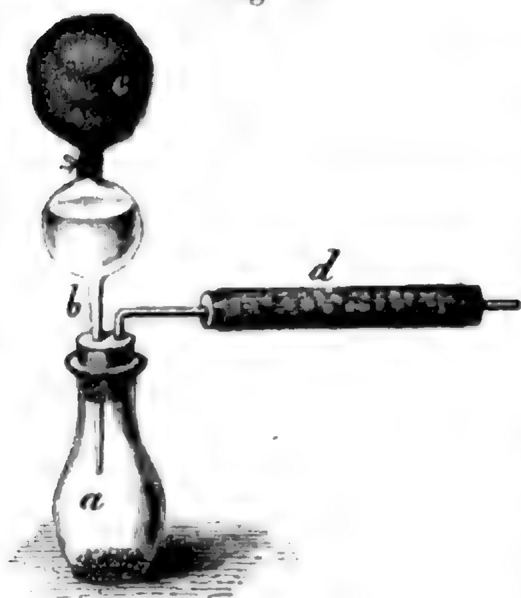



Statt der Flasche *b* mit Schwefelsäure kann man in diesem Fall auch eine Röhre mit Chlorcalcium anwenden, welche man an der Röhre *e* anbringt, die dann nur einmal rechtwinklig gebogen zu sein braucht.

Rogers hat zur Bestimmung der Kohlensäure folgenden Apparat vorgeschlagen: Man bringt eine genau gewogene Menge der kohlensauren Verbindung in die Flasche *a*, leitet durch den Kork derselben, wie in dem so eben beschriebenen Apparat, eine Röhre *b*, welche spitz zuläuft, oben aber erweitert

ist, und an dessen oberem Ende ein Cautschuckballon *c* luftdicht befestigt wird. Die Chlorcalciumröhre *d* ist ebenfalls mit der Flasche verbunden; sie enthält am hintern Ende etwas Baumwolle. Nachdem man die Röhre *b* auf die Weise mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt hat, dass man den Beutel *c* stark zusammendrückt, dann die Spitze der Röhre in Chlorwasserstoffsäure taucht, und darauf den Beutel *c* sich wieder ausdehnen lässt, sorgt man dafür, dass in der feinen Spitze eine wenige Linien lange Luftsäule eingesaugt werde, um das freiwillige Austropfen der Säure zu verhüten. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, wird er tarirt, und darauf durch einen leichten Druck auf den Beutel *c* die Säure ganz allmälig in die Flasche *a* gedrückt, so dass die Zersetzung der kohlensauren Verbindung langsam vor sich geht. Ist alle Kohlensäure entwickelt, und alle Säure in *a* herabgedrückt, so muss man noch eine zweite Chlorcalciumröhre an die Röhre *d* fügen und dann durch abwechselndes Zusammendrücken und Ausdehnen lassen des Beutels *c* atmosphärische Luft, die durch die angefügte Chlorcalciumröhre getrocknet wird, in die Flasche *a* pumpen. Nach dem Wägen bestimmt man die Kohlensäure durch den Gewichtsverlust.

Fig. 27.

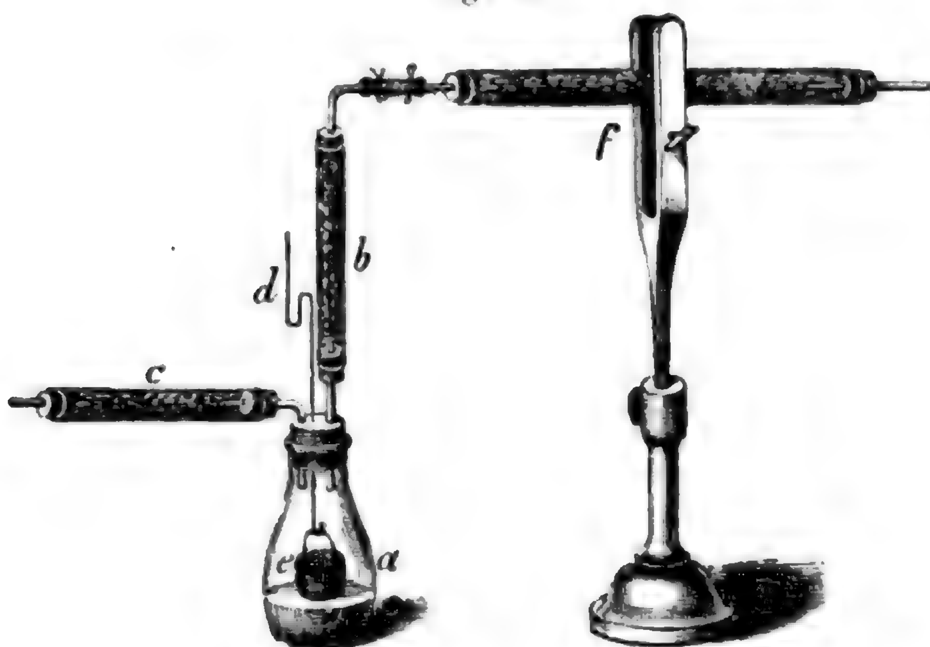



So zweckmäfsig in vieler Hinsicht diese Methode ist, so kann man durch dieselbe doch sehr genaue Resultate nicht erreichen. Es ist schwer durch das Zusammendrücken und Ausdehnenlassen des Beutels *c* alle Kohlensäure aus dem Apparat zu entfernen. Dann aber ist Cautschuck eine hygroskopische Substanz, und ein so grofser Beutel, wie der zu dem Versuch anzuwendende, kann offenbar während des Versuchs sein Gewicht verändern.

Ein besserer Apparat ist daher ein anderer, von Rogers, angegebener. In die weithalsige Flasche *a* bringt man die zur Zersetzung der kohlensauren Verbindung anzuwendende Säure. Durch den Kork der Flasche *a* verbindet man mit derselben die beiden Chlorcalciumröhren *b* und *c* und bringt ferner noch

durch den Kork den Platindraht *d*. Die zu untersuchende kohlensaure Verbindung legt man in das Platinkörbchen *e*, das

Fig. 28.




durch den Henkel an dem Platindraht *d* befestigt wird. Das Körbchen hat an dem Boden oder an der Seite ein Loch, über das man ein Stückchen Löschpapier legt, und dann erst die gewogene kohlensaure Verbindung hineinbringt. Man zieht den Platindraht *d* weit heraus, so dass *e* möglichst entfernt von der Säure ist, und tarirt dann den ganzen Apparat. Darauf wird der Draht *d* allmälig so weit herabgeschoben, dass die Säure durch das Loch nach und nach in das Körbchen *e* dringt. Die Kohlensäure entwickelt sich nun ganz allmälig, während *e* immer tiefer gesenkt wird. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, bringt man an *b* noch die Chlorcalciumröhre *f*, an *c* aber einen durchbohrten Kork an, und saugt bei *c* durch den Apparat atmosphärische Luft, welche durch die Röhre *f* getrocknet wird. Nach Entfernung von *f* wägt man den Apparat und bestimmt die Kohlensäure durch die Gewichtsabnahme.

Alle diese beschriebenen Apparate haben aber den grofsen Nachtheil, dass sie wegen ihres bedeutenden Gewichts nicht auf einer Wage, wie man sie zu wissenschaftlichen Untersuchungen gebraucht, gewogen werden können. Man darf sie daher vorzüglich nur bei solchen Arbeiten anwenden, bei denen man sich einer gröberen Wage bedienen kann, also bei technischen Untersuchungen, z. B. bei der Untersuchung von Potasche, Soda oder auch bei der der verschiedenen Arten der kohlensauren Kalkerde.

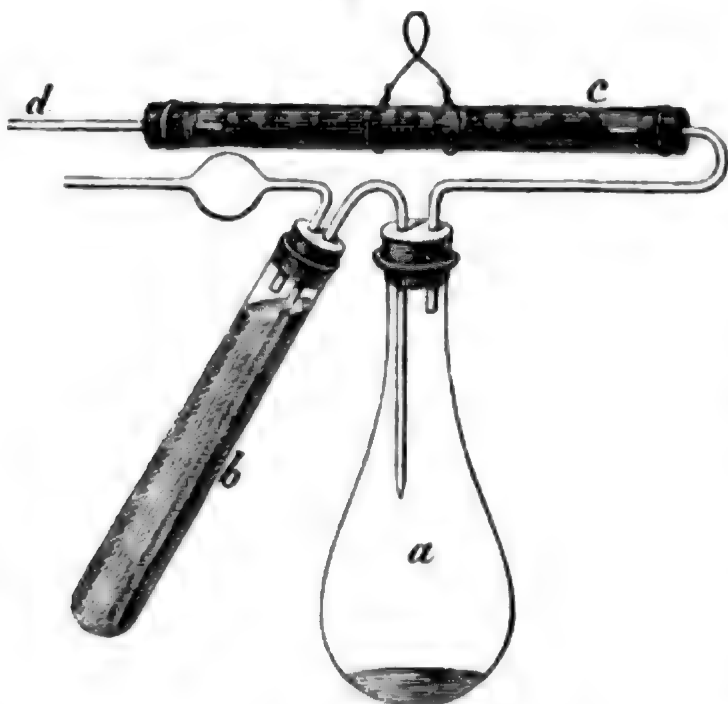
Um bei feineren chemischen Versuchen die Kohlensäure zu bestimmen, hat sich Fritsche eines Apparates bedient, der beistehend in $1/4$ seiner wirklichen Gröfse abgezeichnet ist, und deshalb eine vollständige Beschreibung unnütz macht. Die doppelte Schlinge mit dem Haken ist von sehr dünnem Platindraht, und dient dazu, den Apparat unmittelbar an den Balken der Wage zu hängen, wodurch die Wage weniger belastet wird. Man wägt zuerst den Apparat ganz leer, bringt nachher die zu untersuchende Verbindung (ist sie pulverförmig, vermittelst eines kleinen Platinlöffels) in die eine Kugel, und wägt wieder. Nun giefst man vermittelst eines langen Trichters vorsichtig die Säure in die andere Kugel, füllt beide Röhren, nachdem man sie vorher durch etwas Baumwolle von den Kugeln abgesperrt hat, mit kleinen Stückchen Chlorcalcium, legt obenauf wieder etwas Baumwolle, und setzt dann die mit kleinen Glasröhren versehenen Korke auf. Jetzt wägt man den ganzen Apparat, der in diesem gefüllten Zustande höchstens 25 Grammen wiegt, und lässt hierauf vorsichtig die Säure zu der kohlensauren Verbindung fliefsen. Ist die Entwickelung der Kohlensäure beendigt, so erwärmt man die Flüssigkeit, um die zurückgehaltene Kohlensäure vollends auszutreiben, lässt den Apparat wieder ziemlich erkalten, und zieht, nachdem man mit der einen Röhre eine zweite Chlorcalciumröhre in Verbindung gebracht hat, durch die andere Röhre mit trockenen Lippen, oder besser, nachdem man einen durchbohrten Kork darauf gesetzt hat, die noch im Apparat befindliche Kohlensäure heraus. Der Gewichtsverlust bei abermaliger Wägung giebt selbst bei sehr kleinen Mengen die Quantität der entwichenen Kohlensäure genau an.

Fig. 29.

Dieser Apparat erfordert bei dem Gebrauch einige Vorsicht, weil leicht vor oder während des Wägens, durch eine kleine Unvorsichtigkeit, etwas von der Säure aus der einen Kugel in die andere fliefsen kann. Auch hat er noch den Nachtheil, dass man nur sehr kleine Mengen der kohlensauren Verbindung in demselben zum Versuch anwenden kann. Es ist deshalb zweckmäfsiger, einen anderen Apparat anzuwenden, der zwar etwas

schwerer als der so eben beschriebene ist, aber auch noch bei feinen Wagen angewandt werden kann. Es ist dies wesentlich derselbe Apparat, der schon Seite 87 bei der Untersuchung des Braunsteins vorgeschlagen, und in beifolgender Figur abgebildet ist. Man bringt die genau gewogene kohlensaure Verbindung in *a*, die zur Zersetzung derselben anzuwendende Säure in *b*; die Röhre, welche *a* mit *b* verbindet, geht bis auf den Boden von *b*. Wenn der Apparat tarirt worden ist, saugt man bei *d*, nachdem ein durchbohrter Kork angebracht ist, und lässt etwas Säure übertreten. Durch Neigung des Apparats nach der einen oder der anderen Seite, kann man den Zufluss der Säure reguliren. Die entweichende Kohlensäure geht durch die Chlorcalciumröhre *c*, und setzt in derselben das Wasser ab. Nachdem man alle Säure von *b* in *a* gebracht, und die Gasentwickelung aufgehört hat, kann man in diesem Apparat noch, wenn die kohlensaure Verbindung eine von denen ist, welche schwer durch Säuren zersetzt werden, *a* vorsichtig erwärmen. Endlich saugt man aus der Spitze *d*, auf welche man, um sie nicht mit den Lippen zu benetzen, einen durchbohrten Kork aufgesetzt hat, atmosphärische Luft durch den Apparat. Damit diese ganz trocken sei, fügt man noch eine Chlorcalciumröhre vor *b* an. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure an. Da dieser Apparat von einem Gewichte von 60 Grammen dargestellt werden, und man auch nicht gar zu geringe Mengen von kohlensauren Verbindungen in demselben zur Untersuchung anwenden kann, so ist er am meisten vor allen zu empfehlen, zumal da man die Auflösung der Verbindung in der Säure noch zur Bestimmung von anderen, in ihr enthaltenen Bestandtheilen benutzen kann

Fig. 30.




Bei der Zersetzung der kohlensauren Verbindungen durch

Säuren ist zu bemerken, was auch schon Thl. I, S. 642 hervorgehoben wurde, dass einige derselben sich leicht, andere hingegen weit schwerer zerlegen lassen. Manche werden erst im gepulverten Zustande durch Säuren, welche nicht zu concentrirt, sondern mit Wasser verdünnt sein müssen, bei gelinder Erwärmung leicht und vollständig zersetzt. Aber da man in dem zuletzt beschriebenen Apparate die Substanz bei der Zersetzung durch eine Säure erwärmen kann, so können selbst kohlensaure Verbindungen, wie Spatheisenstein, Magnesit, Zinkspath und Dolomit in ganzen Stücken angewandt werden.

Will man Kohlensäure bestimmen, wenn dieselbe in einer bedeutenden Menge von Flüssigkeit aufgelöst ist, so geschieht dies vermittelst Fällung der Flüssigkeit durch die Auflösung eines Kalkerdesalzes als kohlensaure Kalkerde, oder besser durch die Auflösung eines Baryterdesalzes als kohlensaure Baryterde. Es kann dies geschehen, sowohl wenn die Kohlensäure allein in der Flüssigkeit aufgelöst, als auch, wenn dieselbe an Alkalien gebunden ist, und mit diesen einfach-, anderthalbfach-, oder zweifach-kohlensaure Salze bildet. Man setzt zu der Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum, und dann noch freies Ammoniak (das aber vollkommen frei von Kohlensäure sein muss), wenn freie Kohlensäure, oder anderthalbfach-, oder zweifach-kohlensaure alkalische Salze darin enthalten sind. Eine unnütz grofse Menge von freiem Ammoniak muss man vermeiden; auch ist der Zusatz von Ammoniak ganz unnöthig, wenn man bestimmt weifs, dass die Auflösung nur einfach-kohlensaure Salze enthält. Hat man Ammoniak zu der Flüssigkeit setzen müssen, so muss die Fällung in einer Flasche geschehen, welche gut verschlossen werden kann. In dieser erwärmt man das Ganze etwas, aber schnell, und verschliefst dann sogleich die Flasche. Nachdem der Niederschlag sich vollständig ausgeschieden hat, was oft erst nach längerer Zeit der Fall ist, giefst man zuerst die klare Flüssigkeit durchs Filtrum, übergiefst den Niederschlag mit warmem Wasser, und lässt ihn, nachdem man ihn damit geschüttelt hat, wiederum sich absetzen. Wenn man dies einige Male wiederholt hat, bringt man ihn aufs Filtrum. Der Trichter muss während des Filtrirens gegen den Zutritt der Luft geschützt werden, damit sich durch den Kohlensäuregehalt derselben nicht die Quantität der ausgeschiedenen kohlensauren Erde vermehrt. Beim Auswaschen des Niederschlags der kohlensauren Baryterde tritt der unangenehme Umstand ein, dass

man nicht gehörig wissen kann, wann man mit dem Aussüfsen aufhören muss, da die kohlensaure Baryterde nicht durchaus unlöslich in Wasser ist. Da gewöhnlich in einer Flüssigkeit, in welcher man die Kohlensäure auf diese Weise bestimmt, wie z. B. in den Mineralwassern, Chlormetalle enthalten sind, so thut man am besten, so lange auszuwaschen, bis in einer geringen Menge von der abfiltrirten Flüssigkeit, nachdem etwas Salpetersäure hinzugefügt worden ist, durch salpetersaures Silberoxyd keine Trübung durch Chlorsilber mehr entsteht. — Die erhaltene kohlensaure Baryterde kann geglüht und das Filtrum auf die gewöhnliche Weise verbrannt werden, ohne dass man einen Verlust von Kohlensäure zu befürchten hat.

Zur Fällung der Kohlensäure statt des Chlorbaryums Chlorcalcium anzuwenden, ist nicht anzurathen. Denn die kohlensaure Kalkerde setzt sich bei der Fällung so fest an die Wände des Gefäfses an, dass es sehr schwer ist, sie mechanisch davon abzubringen. Dies findet bei der kohlensauren Baryterde nicht Statt.

Enthält die Auflösung, in welcher die Kohlensäure bestimmt werden soll, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder andere Säuren, welche mit der Baryterde unlösliche Verbindungen bilden, so werden diese mit der schwefelsauren Baryterde gemeinschaftlich niedergeschlagen. Nach Wägung des Niederschlages behandelt man ihn mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei die schwefelsaure Baryterde ungelöst bleibt, und ihrem Gewichte nach bestimmt wird. Bestand der Niederschlag nur aus schwefelsaurer und kohlensaurer Baryterde, so findet man letztere durch den Verlust. War aber auch noch phosphorsaure Baryterde besonders in etwas bedeutender Menge zugegen, so löst man den Niederschlag, oder einen Theil desselben in dem S. 809 abgebildeten Apparate in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und bestimmt die Menge der Kohlensäure. Dann filtrirt man die ungelöste schwefelsaure Baryterde, wenn sie vorhanden ist, ab, scheidet aus der abfiltrirten Flüssigkeit vermittelst verdünnter Schwefelsäure die Baryterde ab, und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia

---

# LIX. Stickstoff.

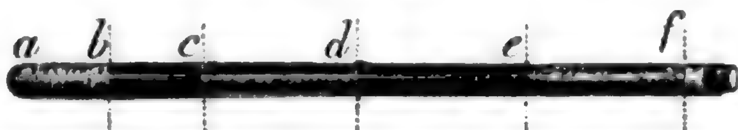
**Bestimmung des Stickstoffs in Gasgemengen.** — Will man den Stickstoff als Gas bestimmen, so geschieht dies durch Messung seines Volumens. In Gasgemengen lässt man gewöhnlich die anderen mit demselben gemengten Gase durch verschiedene Reagentien absorbiren; es bleibt endlich dann das indifferenteste aller Gase, das Stickstoffgas, übrig. Die Vorsichtsmafsregeln, welche hierbei zu beobachten sind, werden erst im folgenden Abschnitte ausführlich erörtert werden.

**Bestimmung des Stickstoffs in kohlehaltigen Verbindungen.** — Der Stickstoff ist mit Kohle, besonders in Einem Verhältniss, zu Cyan, verbunden. Aufserdem kommt er aber als wesentlicher Bestandtheil in sehr vielen organischen Substanzen vor, in denen er durch eine besondere Untersuchung seiner Menge nach gefunden werden muss, während der Gehalt an Kohle und Wasserstoff in denselben gemeinschaftlich in einer anderen Menge des organischen Körpers auf eine Weise bestimmt wird, die im folgenden Abschnitte ausführlich erörtert werden soll.

Den Stickstoffgehalt in organischen Substanzen bestimmt man nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden. Man erhält ihn nämlich nach der einen als Gas, und bestimmt sein Volumen, wodurch sich das Gewicht desselben ergiebt, oder man verwandelt den Stickstoffgehalt der organischen Substanz in Ammoniumplatinchlorid, und berechnet dann aus dem Gewichte desselben, oder aus dem des darin enthaltenen Platins die Menge des Stickstoffs.

Nach der ersten Methode kann man den Stickstoffgehalt in fast allen stickstoffhaltigen Substanzen bestimmen; das Verfahren, das wesentlich von Dumas zuerst befolgt ist, ist folgendes: Man bringt in eine Verbrennungsröhre Fig. 31, die ungefähr

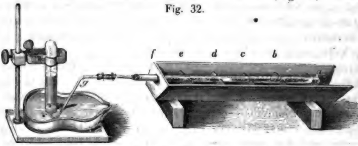
Fig. 31.




28 Zoll lang und am hinteren Ende zugeschmolzen ist, eine Schicht von zweifach-kohlensaurem Natron *ab*, so dass sie un-

gefähr 6 Zoll beträgt; darauf legt man eine Schicht von Kupferoxyd *bc* von einem bis anderthalb Zoll, und auf diese das innige Gemenge der zu untersuchenden stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd *cd*. Man wendet von der Substanz nicht mehr als 3 bis 5 Decigramme an, und nur von sehr stickstoffarmen Substanzen nimmt man mehr, und mengt diese mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd, so dass diese Schicht 6 bis 7 Zoll beträgt. Diese bedeckt man mit einer Schicht von reinem Kupferoxyd *de*, das man zum Theil dazu verwendet hat, um den Mörser vollständig zu reinigen, in welchem die Mengung der Substanz mit Kupferoxyd geschah, und endlich legt man eine Schicht von ungefähr 6 Zoll von metallischem Kupfer *ef* dem offenen Ende der Verbrennungsröhre zunächst (Fig. 32). Hierzu

Fig. 32.




wendet man Kupferdrehspähne an, die man aber vorher auf die Weise gereinigt hat, dass man sie erst beim Zutritt der Luft stark glühte, wodurch die Oberfläche sich oxydirt, und dann durch Wasserstoffgas reducirte, das über die glühende Spähne geleitet wurde, die auch in demselben erkalteten.

Die Verbrennungsröhre legt man in einen Verbrennungsofen von Eisenblech und verbindet sie mit einer Gasableitungsröhre *g*. Man erhitzt nun zuerst ganz allmälig den hintersten Theil der Verbrennungsröhre, in welchem das zweifach-kohlensaure Natron liegt, aber nicht mehr als etwa $1\frac{1}{2}$ oder 2 Zoll desselben, während man durch einen Schirm von Eisenblech die strahlende Wärme von den anderen Theilen der Röhre abhält. Das entweichende Kohlensäuregas treibt die in der Verbrennungsröhre enthaltene atmosphärische Luft heraus. Wenn die Gasentwickelung einige Zeit hindurch gedauert hat, bringt man das Ende der Gasentwickelungsröhre unter Quecksilber und lässt das Gas in einen Cylinder streichen, welcher mit einer Auflösung von Kalihydrat gefüllt ist. Werden von dieser alle Gasblasen

Digitized by Google

absorbirt, so war die atmosphärische Luft vollständig aus dem Apparate verdrängt worden; ist dies nicht der Fall, so lässt man ferner noch so lange das Gas entwickeln, bis eine vollständige Absorption des Gases erfolgt. Alsdann lässt man die Gase in eine graduirte Röhre steigen, die ungefähr bis zu einem guten Drittel mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat und im Uebrigen mit Quecksilber angefüllt ist, hört mit der Erhitzung des zweifach-kohlensauren Natrons auf, bringt das metallische Kupfer *ef* zum Glühen, darauf das Kupferoxyd *de*, und fängt dann allmälig an, die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd vorsichtig zu erhitzen. Wenn die Zersetzung vollständig geschehen ist, wird das doppelt-kohlensaure Natron bei *ab* von Neuem erhitzt, damit das daraus entbundene Kohlensäuregas alles in der Verbrennungsröhre enthaltene Stickstoffgas vollständig in die graduirte Röhre treiben kann. Wenn das Gasvolumen in derselben sich nicht mehr verändert, und alles hinausgeleitete Gas vollständig absorbirt wird, und daher aus reinem Kohlensäuregas besteht, so stellt man die Röhre in eine kleine Schale mit Quecksilber und bringt diese in ein hohes und weites Gefäfs oder in eine Wanne mit Wasser. Das Quecksilber und die Kalilösung sinken im Wasser unter, während Wasser in die Röhre steigt. Man bringt dann, wie bei Gasversuchen überhaupt, den inneren und den äufseren Stand des Wassers ins Gleichgewicht, bestimmt genau das Volumen des Stickstoffgases, so wie die Temperatur und den Barometerstand und berechnet, nachdem auch die Tension des Wasserdampfes in dem feuchten Stickstoffgase berücksichtigt worden ist, aus dem Volumen das Gewicht des Stickstoffgases.

In der Regel fällt nach dieser Methode der Stickstoffgehalt um ein weniges zu hoch aus, weil gewöhnlich durch das Kohlensäuregas im Anfange des Versuchs die atmosphärische Luft, die hartnäckig an dem Kupferoxyd und auch an dem metallischen Kupfer hängt, nicht ganz vollständig verjagt worden ist. Es beträgt diese Vermehrung, wenn man mit Vorsicht gearbeitet hat, gewöhnlich nicht ein halbes Procent, oft noch viel weniger.

Nach der Volumbestimmung des Stickstoffgases muss man sich überzeugen, dass dasselbe nicht auch noch Stickstoffoxydgas enthalte. Zu dem Ende lässt man in dasselbe einige Blasen atmosphärischer Luft steigen. Ist die Menge des Stickstoffoxydgases nur einigermafsen bedeutend, so entsteht in den ersten

Augenblicken dadurch eine braunröthliche Färbung des Gases. Man hat dann nicht mit gehöriger Aufmerksamkeit verfahren, und die Schicht des metallischen Kupfers war entweder nicht bedeutend genug, oder während des Versuchs nicht stark genug geglüht worden.

Wenn die zu untersuchende stickstoffhaltige Substanz sehr flüchtig ist, so muss man die Schicht des Kupferoxyds vermehren, und diese zum Glühen bringen, ehe man die Mengung desselben mit der Substanz zu erhitzen anfängt.

Ein genaueres Resultat erhält man bei der Untersuchung von Substanzen, die nur wenig Stickstoff enthalten, dadurch, dass man bei der Untersuchung vermittelst einer Handluftpumpe die Luft möglichst aus dem Apparate auspumpt. Das Verfahren dabei, das wesentlich zuerst Liebig angegeben hat, ist folgendes: Man richtet die Verbrennungsröhre (siehe Fig. 34) wie bei dem vorigen Versuche ein, verbindet sie aber mit einer dreischenkligen Röhre durch einen Kork, der mit geschmolzenem Siegellak überzogen ist. Der eine Schenkel dieser Röhre steht mit einer Handluftpumpe *B* in Verbindung, der andere wird vermittelst einer Cautschuckröhre

Fig. 33.

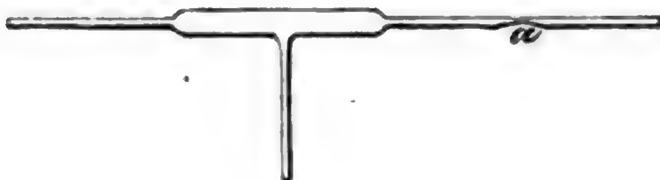
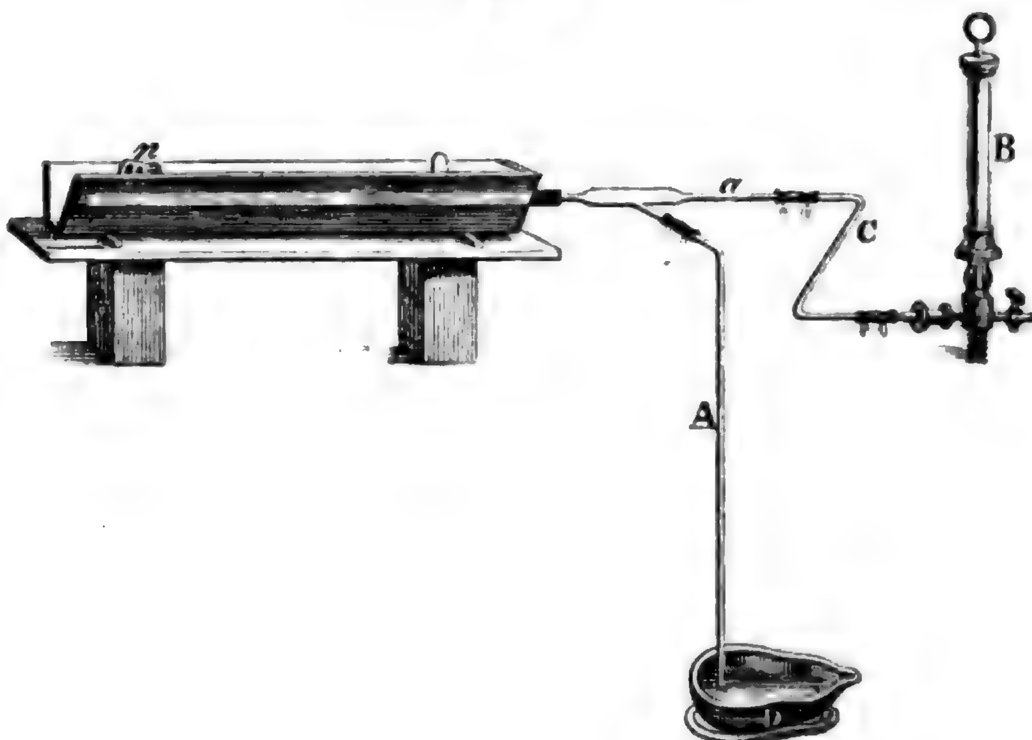


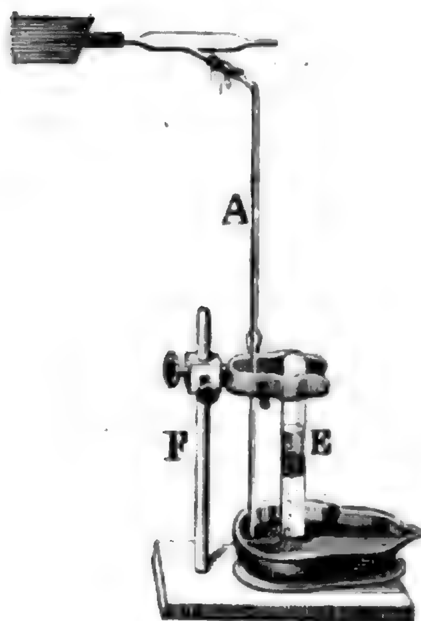

Fig. 34.



mit einer langen rechtwinklig gebogenen Glasröhre verbunden, deren einer Schenkel *A* 30 Zoll lang sein muss, und in eine Wanne *D* mit Quecksilber mündet. Die dreischenklige Röhre ist bei *a* etwas ausgezogen. Man zieht nun durch die Luftpumpe so viel Luft aus dem Apparate wie möglich, so dass das Quecksilber in der Röhre *A* beinahe bis auf den gewöhnlichen Barometerstand steigt. Bleibt der Stand desselben nicht unverändert, so schliefst irgend eine der Verbindungen nicht vollkommen.

Darauf fängt man an den hintersten Theil der Verbrennungsröhre, wo das zweifach-kohlensaure Natron liegt, schwach zu erhitzen, und schützt durch den Schirm *n* den übrigen Theil der Röhre gegen die strahlende Wärme. Durch das sich entwickelnde Kohlensäuregas fällt das Quecksilber in der Röhre *A*, und es fängt an Gas aus derselben auszutreten. Man macht darauf wiederum den Apparat luftleer, entwickelt wiederum durch schwaches Erhitzen etwas Kohlensäuregas, macht den Apparat wiederum luftleer und wiederholt dies vier- bis fünfmal, oder so lange, bis das Gas, welches aus der Röhre *A* in eine mit Kalihydratlösung gefüllte Glasröhre tritt, gänzlich verschwindet. Dann ist vollständig alle atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt. Man schmelzt darauf den bei *a* ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre mit einer Spirituslampe ab, und entfernt das Stück *C* mit der Luftpumpe *B*. Dann bringt man eine graduirte Glasröhre *E* (Fig. 35) an die Mündung der Röhre *A* vermittelst des Halters *F* an. Die Glasröhre *E* von ungefähr 100 Cubikcentimeter Inhalt ist halb mit concentrirter Kalihydratlösung, halb mit Quecksilber gefüllt. Man fängt hierauf die Verbrennung der organischen Substanz mit den Vorsichtsmafsregeln an, die oben angegeben sind, und trägt nach Beendigung der Operation die Glasröhre *E* in Wasser, um das Volumen des feuchten Stickstoffgases zu bestimmen.

Fig. 35.




Man kann in organischen Verbindungen, die Kohle und Stickstoff enthalten, aber besonders nur in solchen, deren Stickstoffgehalt

nicht zu gering ist, denselben auf die Weise quantitativ bestimmen, dass man die Substanz durch Kupferoxyd, wie organische Substanzen überhaupt, verbrennt, und das relative Verhältniss des sich bildenden Kohlensäuregases zu dem des gasförmigen Stickstoffs ausmittelt. Zu dem Ende bestimmt man zuerst in der zu untersuchenden stickstoffhaltigen Substanz, wie in organischen Körpern überhaupt, die Menge des Kohlenstoffs als Kohlensäure, und enthält sie auch Wasserstoff, diesen als Wasser auf die Weise, wie es im folgenden Abschnitte bei der Analyse der organischen Körper erörtert wird. Alsdann wendet man eine zweite Menge der zu untersuchenden Substanz, die nicht genau gewogen zu werden braucht, zur Bestimmung des Stickstoffs an. Man mengt sie mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd, bringt das Gemenge in ein Verbrennungsrohr, legt über die Mengung noch eine Schicht von reinem Kupferoxyd und darauf Kupferdrehspähne, womit man die Röhre bis zur Oeffnung füllt. Diese verschliefst man luftdicht durch einen Kork, welcher mit einer kleinen Chlorcalciumröhre und durch diese mit einer Gasentwickelungsröhre in Verbindung steht, welche in einen Quecksilberapparat mündet. Es ist nicht nöthig, das Gemenge von der hygroskopischen Feuchtigkeit zu befreien. Man legt dann das Verbrennungsrohr in einen Ofen von Eisenblech, bringt zuerst das metallische Kupfer, sodann das reine Kupferoxyd zum lebhaften Glühen, und fängt dann mit dem Glühen des Gemenges von hinten an. Indem die Verbrennung der Substanz an diesem Ende anfängt, wird durch die sich entwickelnden Gasarten die atmosphärische Luft aus dem Apparate getrieben. Wenn ungefähr mehr als der vierte Theil der stickstoffhaltigen Substanz oxydirt worden ist, so fängt man an, die sich entwickelnden Gasarten in mehreren graduirten Röhren aufzufangen, und fährt mit dem Glühen der Röhre so lange fort, als noch Gasarten entbunden werden.

In die erste Röhre, welche man mit den erzeugten Gasarten, aber nur ungefähr etwas mehr als bis zur Hälfte, angefüllt hat, lässt man etwas atmosphärische Luft steigen, um zu sehen, ob dadurch röthliche Nebel entstehen. Es geschieht dies, um die Reinheit der Gasarten zu prüfen, und um zu untersuchen, ob dieselben Stickstoffoxydgas enthalten. Sieht man diese Erscheinung nicht blofs bei der ersten Röhre, sondern auch bei den folgenden, so ist die Verbrennung nicht gehörig geschehen. Man kann dann aus dem Versuche keine Resultate ziehen,

und häufig ist dann die Substanz von der Art, dass man durch das relative Verhältniss der durch Verbrennung derselben erhaltenen Gase der Kohlensäure und des Stickstoffs keine sicheren Schlüsse auf die Menge des Stickstoffs machen kann. Bisweilen aber auch rührt die Erzeugung des Stickstoffoxydgases von einer nicht innigen Mengung der organischen Substanz mit dem Kupferoxyd her, oder man hat eine zu geringe Menge von letzterem angewandt.

Bemerkt man aber weder in der ersten noch in der zweiten Röhre eine Erzeugung von rothen Dämpfen, so bestimmt man in der folgenden das relative Verhältniss des Stickstoff- und des Kohlensäuregases. Man bemerkt zuerst in ihnen das Volumen der Gase, die vollkommen durch das Chlorcalcium getrocknet worden sind, und lässt dann durch Kalihydrat die Kohlensäure absorbiren. Das zurückbleibende Gas ist reines Stickstoffgas, dessen Volumen bestimmt wird.

Nur in dem Falle, wenn in allen Röhren das Verhältniss des Stickstoff- und des Kohlensäuregases das nämliche, oder fast das nämliche ist, kann man die richtige Menge des Stickstoffs finden; ist aber in den verschiedenen Röhren das Verhältniss beider Gase ein sehr abweichendes von einander, so ist die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschiedene flüchtige Zersetzungproducte verwandelt worden, und die erhaltenen Resultate können nicht gebraucht werden. Dann muss der Stickstoffgehalt in der Substanz auf eine andere Weise gefunden werden.

Hat man nun durch einen anderen Versuch die Menge der Kohlensäure, die eine genau gewogene Menge der Substanz bei der Verbrennung gegeben hat, und dadurch die Menge der Kohle erfahren, so ist es leicht, auch den procentischen Gehalt des Stickstoffs zu berechnen. In dem Gasgemenge entspricht ein Volumen Kohlensäuregas einem Atom Kohle, und ein Volumen Stickstoffgas einem Doppelatom Stickstoff.

Ist in der organischen Substanz der Stickstoffgehalt aufserordentlich gering, so kann er auf diese Weise nur mit grofser Unsicherheit bestimmt werden. Nach Liebig giebt diese Methode nur sichere Resultate, wenn man Substanzen untersucht, in denen der Stickstoffgehalt zum Kohlegehalt in keinem kleineren Verhältniss ist als 1 : 8.

Marchand und Delbrück (Journ. für praktische Chemie, Bd. 41, S. 177) haben eine Modification dieser Methode vorge-

schlagen, die darin besteht, den Apparat selbst auf eine vollständigere Weise, als durch eine Luftpumpe möglich ist, völlig luftleer zu machen, um der Schwierigkeit überhoben zu sein, durch die entwickelten Gasarten selbst die Luft auszutreiben Sie wenden eine gewöhnliche Verbrennungsröhre an, die vor der Glasbläserlampe an der einen Seite in eine dünne Röhre ausgezogen wird; darauf wird nach einem vorgelegten Asbestpfropfen die mit Kupferoxyd gemengte Substanz, von der eine Quantität von etwa 0,02 Grm. oft völlig hinreicht, eingeschüttet, vor diese wieder Asbest gelegt, dann entweder ein leerer Raum gelassen, und vor diesen eine Schicht ausgeglühtes Kupferoxyd gelegt, oder diese Schicht um so viel mehr verlängert; jedenfalls muss aber dann die Stelle, wo die Mengung beginnt, genau bezeichnet sein. Vorn liegt, wie gewöhnlich, eine Schicht reducirtes Kupfer. Nun wird das vordere Ende der Röhre wiederum ausgezogen, und in einem rechten Winkel herabgebogen. Dieses Ausziehen verdient einen entschiedenen Vorzug vor der Korkverbindung, indem man einestheils immer sicher sein kann, dass der Apparat schliefst, anderntheils die Röhre kürzer ist, also auch die Menge der angewandten Substanz geringer sein kann, da man beim Erhitzen kein Verkohlen des Korkes zu besorgen hat. Die Röhre kann nun entweder zu der Länge einer Barometerröhre ausgezogen werden, was bei einiger Uebung leicht gelingt, oder das fehlende Stück wird durch Anfügen einer gewöhnlichen Glasröhre vermittelst einer Cautschuckverbindung ersetzt. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, wird er mit Wasserstoffgas gefüllt, und sobald man sich überzeugt hat, dass die Luft völlig ausgetrieben sei, wird die Spitze des Gasentbindungsrohrs und dann das hinten ausgezogene Ende, mit welchem es mit dem Wasserstoffgasapparate verbunden ist, zugeschmolzen. Dann kommt das Rohr in den Verbrennungsofen, und nachdem die vordere Spitze unter Quecksilber abgebrochen ist, beginnt die Erwärmung am vorderen Ende der Röhre mit der Vorsicht, dass jede Erwärmung des Gemenges jetzt sorgfältig vermieden wird. Das erhitzte Kupferoxyd wird nun reducirt, das Wasserstoffgas wird absorbirt, und das Quecksilber fängt an zu steigen. Mit dem Erhitzen wird fortgefahren, bis das Steigen aufhört; natürlich steigt das Quecksilber nicht ganz auf die Barometerhöhe, indem der gebildete Wasserdampf durch seine Tension einen Druck ausübt. Ist das Quecksilber hoch genug, etwa 25 Zoll, gestiegen, so ist man sicher, dass der Apparat luftleer ist und vollständig

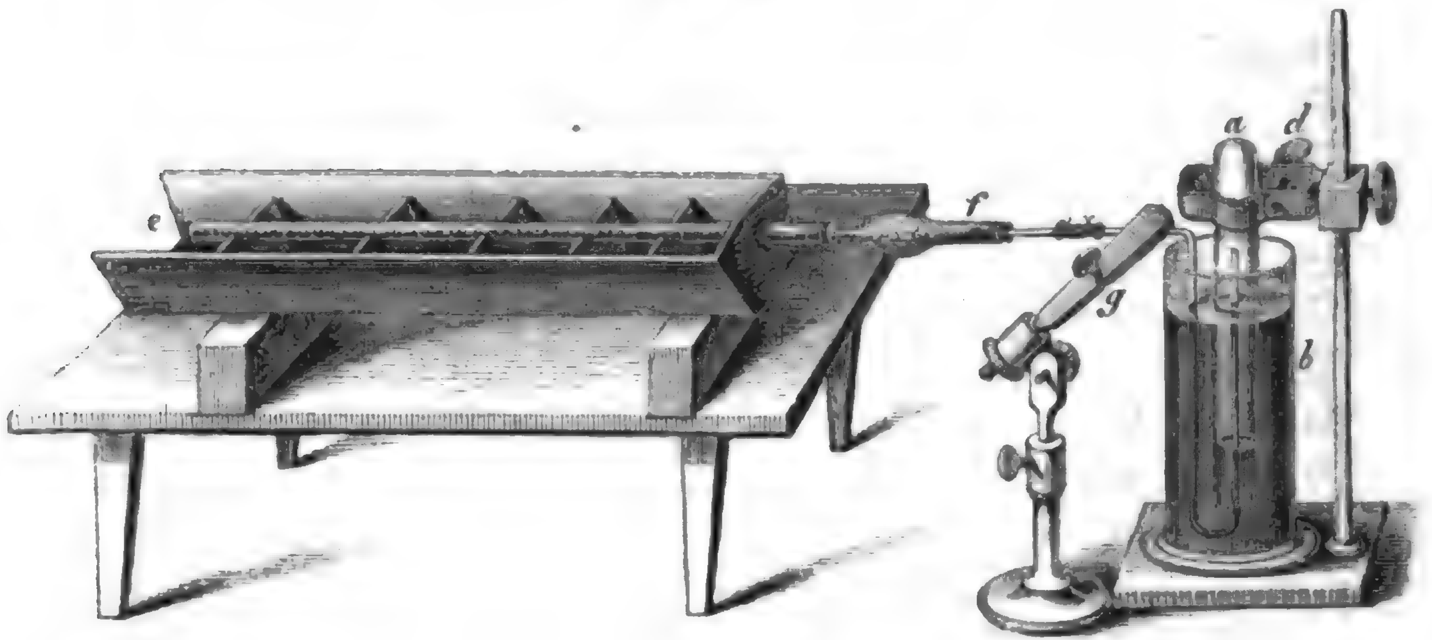
schliefst. Man erhitzt nun die Mengung und fängt, nachdem man die ersten Blasen der Sicherheit wegen hat fortgehen lassen, die ganze Quantität des entwickelten Gases in einer graduirten Röhre auf. Das Volumen des Gasgemenges wird nun gemessen, und dann eine in einer Kugelform um einen dünnen Draht gegossene Kugel von Kalihydrat eingeführt. Diese absorbirt die Kohlensäure, worauf sie wieder herausgenommen, und das nun zurückbleibende Volumen des Stickstoffgases gemessen wird. Auf diese Weise ergiebt sich unmittelbar das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff, in welchem sich beide in der analysirten Verbindung befanden. Gewöhnlich wird die Kohlensäure etwas zu grofs gefunden, indem in dem aufgefangenen Gasgemenge Wasserdampf enthalten ist, der nachher durch das Kalihydrat absorbirt wird. Um diese durch die Tension des Wasserdampfes bewirkte Ungenauigkeit zu beseitigen, müsste das entwickelte Gas erst durch Chlorcalcium getrocknet werden. — Der Vortheil dieser Methode liegt theils in der Möglichkeit der Anwendung kleiner Quantitäten, theils in der gröfseren Genauigkeit der Resultate, die namentlich durch das Auffangen der ganzen entwickelten Gasmenge möglich wird, indem oft, wie schon oben angeführt wurde, das relative Verhältniss beider Gase in verschiedenen Stadien der Verbrennung sich ändert, so dass auch, wenn gröfsere Mengen der zu untersuchenden Substanz zu Gebote stehen, diese Methode vor der früheren den Vorzug verdient.

Wenn eine stickstoffhaltige Substanz bei der Zersetzung Stickstoffgas und Kohlensäuregas, oder auch nur Stickstoffgas allein entwickelt, so kann, wenn im ersten Falle durch andere Versuche das relative Verhältniss des Kohlensäure- und des Stickstoffgases namentlich nach der so eben beschriebenen Methode gefunden ist, oder wenn durch eine Verbrennung die Menge der Kohlensäure sich ergeben hat, zur Bestätigung des erhaltenen Resultats folgender Versuch angestellt werden, um das gemeinschaftliche Volumen der erhaltenen Gasarten zu ermitteln:

Die graduirte Röhre *a* (Fig. 36 a. f. S.), welche das Gasgemenge aufnehmen soll, steht in einem gläsernen Gefäfse *b*, das mit Quecksilber gefüllt ist. Die Leitungsröhre *c*, welche das Gas in die graduirte Röhre führen soll, hat zwei parallele senkrechte Arme, von denen der aufsteigende fast die Wölbung der graduirten Röhre berührt, wenn diese am niedrigsten steht; der andere Arm befindet sich aufserhalb der Glasröhre. Nachdem

das gläserne Gefäfs *b* mit Quecksilber angefüllt, und der aufsteigende Arm des Leitungsrohrs in die graduirte Glasröhre ge-

Fig. 36.




bracht worden ist, senkt man diese in das Quecksilber, wobei man die atmosphärische Luft der Glasröhre gleichzeitig zum Theil durch das Leitungsrohr entweichen, einen Theil derselben aber in der Glasröhre lässt. Man befestigt die Glasröhre in ihrer neuen Lage, indem man sie zwischen die Backen eines Halters *d* klemmt, der an einem Holzstock durch eine Schraube höher oder niedriger gestellt werden kann. Das Quecksilber in der graduirten Röhre *a* bringt man in dieselbe Höhe mit dem in dem Glase *b*, und bestimmt genau das Volumen der in der Glasröhre *a* befindlichen atmosphärischen Luft. Die Verbrennungsröhre *e*, welche ein inniges Gemenge von einer genau gewogenen Quantität der zu untersuchenden stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd und dann noch metallisches Kupfer enthält, das vor das Gemenge gebracht worden ist, wird mit einer Chlorcalciumröhre *f* und durch diese vermittelst einer Cautschuckröhre mit dem Leitungsrohre *c* verbunden, welches man zwischen die Backen des Halters *g* klemmt. Man erhitzt nun behutsam mit den oben angeführten Vorsichtsmafsregeln die Verbrennungsröhre. Das sich entwickelnde Gas drückt das Quecksilber in der graduirten Glasröhre *a* nieder, und man muss dann allmälig den Arm des Halters *d* in demselben Verhältniss höher schrauben, damit der Höhenstand innerhalb und aufserhalb der Röhre ziemlich gleich bleibe. Wenn die Zerlegung beendet ist, nimmt man das Feuer fort, und bringt

nach vollständigem Erkalten das Quecksilber innerhalb der Glasröhre *a* mit dem aufserhalb derselben genau auf denselben Höhenstand. Es ist klar, dass das Gasvolumen, welches während der Operation in die graduirte Röhre getreten ist, nachdem die Temperatur nach dem Versuche sich bis zu der abgekühlt hat, die vor dem Versuche stattfand, genau die ganze Menge der Gase anzeigt, die sich durch die Zersetzung erzeugt haben. Hat man durch einen anderen Versuch das relative Verhältniss zwischen Stickstoff- und Kohlensäuregas gefunden, so kann man leicht, nachdem man jetzt das Volumen beider Gase erhalten, die absoluten Mengen von Stickstoff und von Kohle berechnen. Hat man durch einen anderen Versuch die Menge der Kohlensäure bestimmt, die die Substanz bei der Verbrennung giebt, so kann man leicht das Volumen derselben berechnen, und dann ergiebt sich durch diesen Versuch das Volumen des Stickstoffs.

Bei diesem Versuche ist es nothwendig, dass man das Verbrennungsrohr behutsam erhitzt und sehr vorsichtig erkalten lässt, damit es beim Abkühlen nicht springt. Auch das Glas des Verbrennungsrohrs muss von guter Beschaffenheit sein, damit es das Erhitzen erträgt, ohne weich zu werden. Wenn der Apparat aus vielen Stücken besteht, so ist es schwer, dass alle Verbindungen luftdicht halten. Gay-Lussac, der sich desselben zuerst bediente, hat daher die Chlorcalciumröhre in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre geschoben, und so diese unmittelbar durch einen durchbohrten Kork mit der Leitungsröhre *c* verbunden, was gewiss sehr zu empfehlen ist, besonders wenn man nicht zugleich das praeexistirende oder das durch die Verbrennung entstandene Wasser seinem Gewichte nach bestimmen will. In diesem Falle hat man auch nicht nöthig, das anzuwendende Kupferoxyd mit grofser Sorgsamkeit zu trocknen.

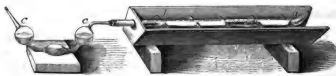
Bei der zweiten Methode, um den Stickstoffgehalt der kohlehaltigen Substanzen zu bestimmen (S. 812), verwandelt man denselben in Ammoniak. Sie rührt von Varrentrapp und Will her, und ist jetzt wohl die gebräuchlichste. Sie gründet sich darauf, dass in den stickstoffhaltigen organischen Körpern, wenn sie mit einem Uebermafs von dem Hydrate eines Alkali's oder einer alkalischen Erde gemengt sind, und das Gemenge geglüht wird, der Stickstoffgehalt derselben auf Kosten des Wasserstoffs des in den Basen enthaltenen Wassers vollständig in Ammoniak verwandelt wird, während der Kohlenstoff sich durch den Sauerstoff dieses Wassers zu Kohlensäure oxydirt, welche mit

der angewandten Base verbunden bleibt (Thl. I, S. 759). Das Gemenge schwärzt sich also nach dem Glühen nicht, wenn hinreichend von der starken Base und von Wasser zugegen sind.

Man bedient sich zu dieser Untersuchung der stickstoffhaltigen Substanzen des sogenannten Natronkalks, den man bereitet, indem man mit einer Auflösung von Natronhydrat gebrannte Kalkerde löscht, und man wendet so viel von der Natronlösung an, dass auf einen Theil von festem Natronhydrat zwei Theile wasserfreie Kalkerde kommen. Das Ganze wird darauf in einem hessischen Tiegel bis zur dunkelsten Rothgluth erhitzt und noch warm zu einem ziemlich feinen Pulver gerieben, das man in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. — Man muss sich aber überzeugen, dass das angewandte Natronhydrat keine Spur von Salpetersäure enthält, mit welcher verunreinigt es bisweilen im Handel vorkommt.

Nun wird eine genau gewogene Menge der stickstoffhaltigen Substanz mit so viel Natronkalk in einem Mörser innig zusammengemengt, dass das Gemenge etwas mehr Raum einnimmt, als den der Hälfte eines Verbrennungsrohrs *a b* in beistehender Figur 37. Man füllt sodann die übrige Hälfte fast ganz mit rei-

Fig. 37.



nem Natronkalk an, den man zugleich dazu anwendet, um den Mörser zu reinigen. An das Ende *b* der Röhre legt man etwas Asbest, und verbindet sie vermittelst eines Korkes mit einem Kugelapparat *c*. Dieser ist mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure angefüllt. Das Verbrennungsrohr legt man in einen Ofen von Eisenblech und erhitzt zuerst das vordere Ende desselben bei *b*, wo der reine Natronkalk liegt. Allmälig umgiebt man auch den hinteren Theil des Rohrs mit glühenden Kohlen, und verfährt hierbei im Allgemeinen so wie bei Verbrennungen organischer Körper vermittelst Kupferoxyds, wovon im folgenden Abschnitte ausführlich gehandelt wird. Die Röhre wird so er-

Digitized by Google

hitzt, dass eine fortdauernde Gasentwickelung stattfindet; die entweichenden Gasarten sind freies Wasserstoffgas und Ammoniakgas, welches letztere von der Chlorwasserstoffsäure schnell absorbirt wird. Man hat nicht zu befürchten, dass auch bei schneller Gasentwickelung Ammoniakgas unabsorbirt durch den Apparat *c* entweiche; im Gegentheil, es kann bei stark stickstoffhaltigen Körpern, die viel Ammoniakgas entwickeln, der Fall eintreten, dass die Säure in die Verbrennungsröhre tritt, wodurch die Untersuchung verunglückt. Wenn die Röhre zum völligen Glühen gebracht worden ist, die Gasentwickelung aufgehört hat, und die verbrannte Masse weiſs erscheint, kneipt man die Spitze des Verbrennungsrohrs bei *a* ab, und saugt atmosphärische Luft durch den Apparat *c*, um alles in dem Verbrennungsrohre noch vorhandene Ammoniak in der Säure aufzulösen.

Da bei sehr stickstoffreichen Substanzen, welche durch ihre Zersetzung sehr viel Ammoniak entwickeln, in der That der Fall eintreten kann, dass die Säure das Ammoniak mit solcher Heftigkeit auflöst, dass sie in die Verbrennungsröhre steigt, so kann man beim Mengen einer solchen Substanz mit Natronkalk ein ihr gleiches Gewicht von reinstem Zucker zusetzen. Dieser erzeugt bei der Zersetzung nur Wasserstoffgas, wodurch das Ammoniakgas verdünnt wird.

Flüssige stickstoffhaltige Substanzen werden in kleinen Glaskugeln abgewogen, und in den Natronkalk gebracht. Man verfährt hierbei eben so wie bei der Untersuchung stickstofffreier organischer Körper von flüssigem Aggregatzustande, wovon im folgenden Abschnitte die Rede sein wird.

Nach vollendeter Zersetzung bringt man den Inhalt des Apparates *c* in eine kleine Porcellanschale, und spült ihn mit Alkohol aus, zu welchem man etwas Aether gesetzt hat. Darauf setzt man Platinchlorid im Ueberschuss hinzu, verdampft im Wasserbade, und übergieſst den Rückstand mit ätherhaltigem Alkohol, womit man ihn auf einem gewogenen Filtrum auswäscht. Man kann das Ammoniumplatinchlorid bei 100° C. trocknen, wägen, und aus dem Gewichte den Stickstoffgehalt der organischen Substanz berechnen, oder man kann auch das Salz glühen, wodurch es sich in Platin verwandelt, aus dessen Gewicht der Stickstoffgehalt ebenfalls gefunden werden kann. Im letzteren Falle ist es nicht nöthig, ein gewogenes Filtrum anzuwen-

den. Das Glühen des Salzes geschieht, wie es S. 246 beschrieben worden.

Die Resultate, welche man erhält, sind fast immer sehr genau. Nur bisweilen hat man einen, aber nur höchst geringen Verlust, wenn die Dämpfe des Ammoniaks zu rasch, und mit zu vielem Wasserstoffgas gemengt durch die Chlorwasserstoffsäure streichen, und dann eine geringe Menge von ihnen vielleicht nicht absorbirt wird. Einen kleinen Ueberschuss kann man bisweilen erhalten, wenn die Zersetzung der organischen Substanz nicht vollständig geschehen ist, und ölartige Verbindungen von Kohle und Wasserstoff sich verflüchtigt haben, die das Gewicht des Ammoniumplatinchlorids vermehren können. In diesem Falle erhält man ein besseres Resultat, wenn man die Menge des Stickstoffs aus dem geglühten Platin berechnet.

Stickstofffreie organische Substanzen geben nach dieser Methode keine Spur von Ammoniak, wenn auch atmosphärische Luft während des Glühens in dem Verbrennungsrohr enthalten sein sollte. Denn bei der anzuwendenden Temperatur kann sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoffgehalte der Luft noch nicht zu Cyan verbinden, welches durch den Natronkalk Ammoniak entwickeln würde.

Péligot hat diese Methode in etwas modificirt. Er lässt die Dämpfe, die durch Zersetzung der stickstoffhaltigen organischen Substanz vermittelst Natronkalks entstehen, durch verdünnte Schwefelsäure von einer bestimmten Stärke streichen. Die Stärke der Säure wird durch die Absorption des Ammoniaks geschwächt. Man bestimmt nachher die Stärke der Säure, welche mit einigen Tropfen Lackmustinctur gefärbt wird, wiederum, indem man sie durch ein bestimmtes Volumen einer Auflösung von Kalkerdehydrat in Zuckerlösung sättigt. Wenn eine grofse Menge von Stickstoffbestimmungen zu machen sind, und man eine grofse Uebung in dieser Untersuchung erlangt hat, so kann man wohl auf diese Weise Resultate erhalten, die sich sehr der Wahrheit nähern.

Eine andere Modification der Methode durch Péligot besteht darin, dass er die Glasröhren, in welchen die Verbrennung geschieht, durch Röhren von Eisenblech ersetzt. Um das Durchsaugen von Luft nach der Verbrennung zu vermeiden, legt er an das hintere, durch einen eisernen Pfropf verschlossene Ende der Röhre etwas Oxalsäure, die bei ihrem Erhitzen bei Ge-

genwart von Natronkalk Wasserstoffgas entwickelt, und so das in der Röhre enthaltene Ammoniak vor sich hertreibt.

Nach der Methode von Varrentrapp und Will kann nicht nur der Stickstoffgehalt in kohlehaltigen Körpern gefunden werden, sondern auch in solchen, welche keine Kohle enthalten, wenn man dann nur der Substanz reinen Zucker hinzufügt. Nur für die Analyse salpetersäurehaltiger Körper eignet sich die Methode nicht, und auch nicht für die Substanzen, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Körper gebildet worden sind, und welche Salpetersäure oder eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs enthalten. Es wird bei der Zerlegung dieser Substanzen nicht Wasserstoff genug frei, um allen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln. Man erhält deshalb aus ihnen um so mehr Ammoniak, je mehr man Zucker hinzufügt, aber in keinem Falle ist das Resultat dann ein ganz sicheres.

Bestimmung des Cyans. — Die Untersuchung der Cyanverbindungen und die Bestimmung des Cyans in ihnen muss nach sehr verschiedenen Methoden geschehen, da diese Verbindungen in ihren chemischen Eigenschaften und namentlich in ihrem Verhalten gegen Reagentien sich oft ganz aufserordentlich von einander unterscheiden.

Sind die Cyanverbindungen in Wasser auflöslich, wie die alkalischen Cyanmetalle, so kann in den Auflösungen das Cyan wohl am besten durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt werden. Man setzt dieses Reagens in einem Ueberschuss zu der mit Wasser verdünnten Auflösung des Cyanmetalls, und fügt darauf verdünnte Salpetersäure hinzu, so dass dieselbe schwach vorwaltet. Die Salpetersäure fügt man nicht vor dem Zusetzen der hinreichenden Menge der Silberoxydauflösung hinzu, sondern erst nachher, weil im ersteren Falle etwas Cyanwasserstoffsäure entweichen könnte. — Es scheidet sich Cyansilber aus, welches auf einem gewogenen Filtrum gesammelt und nach dem Auswaschen bei 100° C. getrocknet werden muss; dann wird es seinem Gewichte nach bestimmt, wodurch sich das des Cyans ergiebt.

Durch salpetersaures Silberoxyd kann auch die Cyanwasserstoffsäure in ihrer wässerigen, oder auch in ihrer alkoholischen Lösung (die mit Wasser verdünnt werden muss) als Cyansilber gefällt werden. Auch in diesem Falle ist es gut, eine geringe Menge von verdünnter Salpetersäure hinzuzufügen. Ist indessen die Cyanwasserstoffsäure aus einigen Vegetabilien ver-

mittelst der Destillation derselben mit Wasser erhalten worden (wie die Cyanwasserstoffsäure im destillirten Wasser der bitteren Mandeln, der Kirschlorbeerblätter und anderer Vegetabilien), so wird die ganze Menge der in der Lösung enthaltenen Cyanwasserstoffsäure nur auf die Weise als Cyansilber gefällt, dass man nach dem Zusetzen von salpetersaurem Silberoxyd (wodurch oft selbst bei bedeutenden Mengen von Cyanwasserstoffsäure nur eine unbedeutende Trübung entsteht) Ammoniak hinzufügt, und dann das Ganze durch verdünnte Salpetersäure schwach übersättigt, worauf die ganze Menge des Cyans sich als Cyansilber niederschlägt (Thl. I, S. 679).

Bei der Fällung des Cyansilbers vermeidet man einen starken Zusatz von Salpetersäure, weil in diesem das Cyansilber in einem geringen Maſse auflöslich sein könnte.

Enthält die Auflösung neben Cyanmetallen auch cyansaure Salze, so werden diese bei der Uebersättigung mit Salpetersäure zerstört

Durch salpetersaures Silberoxyd kann man nicht nur die Cyanwasserstoffsäure in ihrer wässerigen Auflösung quantitativ bestimmen, sondern auch von den meisten anderen Säuren vortrefflich scheiden. Nur die Chlorwasserstoffsäure wird mit der Cyanwasserstoffsäure gemeinschaftlich durch eine Silberoxydauflösung gefällt, da das Chlor- und Cyansilber sich gegen Reagentien auſserordentlich ähnlich verhalten (Theil I, S. 670). Man bestimmt die Quantitäten beider Säuren, wenn sie gemeinschaftlich vorkommen, auf folgende Weise: In einem bestimmten Theile der Auflösung fällt man durch salpetersaures Silberoxyd gemeinschaftlich Cyansilber und Chlorsilber, und bestimmt nach dem Trocknen bei 100° C. das gemeinschaftliche Gewicht derselben. Zu einem anderen bestimmten Theile setzt man eine Auflösung von Borax, dampft bis zur Trockniss ab, und erhitzt den trockenen Rückstand, aber nicht bis zum Schmelzen des Salzes. Die Cyanwasserstoffsäure ist dadurch vollständig verflüchtigt worden, aber die Chlorwasserstoffsäure hat sich zu Chlornatrium verbunden, und kann ihrer Menge nach als Chlorsilber bestimmt werden, wenn der trockene Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung mit Salpetersäure und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Statt des Borax, welchen Wackenroder zu diesem Zwecke vorgeschlagen hat, darf man aber nicht kohlensaures Natron oder Kali anwenden. Obgleich nämlich die Cyanwasserstoffsäure nicht die Kohlensäure

aus dem kohlensauren Alkali zu treiben vermag, so bildet sich doch eine, wiewohl geringe Menge von Cyannatrium oder Cyankalium, wenn Cyanwasserstoffsäure mit der Auflösung eines kohlensauren Alkali's bis zur Trockniss abgedampft wird.

In Auflösungen von Verbindungen des Cyans mit eigentlichen Metallen kann der Cyangehalt nicht als Cyansilber bestimmt werden. Aus der Auflösung des Cyanquecksilbers, selbst wenn freie Salpetersäure hinzugefügt worden ist, fällt salpetersaures Silberoxyd eine schwerlösliche Verbindung von Cyanquecksilber mit salpetersaurem Silberoxyd, die in vielem Wasser vollständig auflöslich ist.

Früher hat man anstatt das Cyan als Cyansilber zu fällen, um es quantitativ zu bestimmen, es als Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) niederzuschlagen gesucht. Aber diese Bestimmung des Cyans giebt nur unsichere Resultate, obwohl bei der qualitativen Aufsuchung des Cyans die Methode, dasselbe in Berlinerblau zu verwandeln, die sichersten Resultate gewährt.

Es giebt auch mehrere Methoden, die Cyanverbindungen auf die Weise quantitativ zu analysiren, dass man die mit dem Cyan verbundenen Metalle mit Genauigkeit bestimmt, und die Menge des Cyans aus dem Verluste findet.

Man kann nämlich aus vielen Cyanverbindungen das Cyan als Cyanwasserstoff verjagen. Dies geschieht namentlich durch viele Säuren, worauf dann das Metall der Cyanverbindung als Oxyd mit der Säure verbunden zurückbleibt, wenn diese eine Sauerstoffsäure ist. Aus den alkalischen Cyanmetallen, und auch aus den Verbindungen des Cyans mit den Metallen der alkalischen Erden wird durch fast alle Säuren, auch durch schwache, das Cyan als Cyanwasserstoffsäure verjagt, aber andere Cyanverbindungen widerstehen oft hartnäckig der Einwirkung selbst der stärksten Säuren, auch wenn diese im concentrirten Zustande angewandt werden. Auch wenn Cyanalkalimetalle mit Cyanüren der eigentlichen Metalle verbunden sind, so werden sie in diesen Verbindungen oft schwer und nicht vollständig zersetzt (Theil I, S. 673). Es ist vorzüglich die Chlorwasserstoffsäure, welche das Cyan als Cyanwasserstoffsäure vielleicht aus den meisten, aber nicht aus allen Cyanverbindungen austreibt. Das mit dem Cyan verbunden gewesene Metall bleibt dann als Chlormetall zurück, aus dessen Gewicht sich das des Metalls ergiebt. Besonders sind es die Verbindungen des Cyaneisens, die gar nicht oder nur sehr unvollständig durch Chlorwasserstoffsäure

zersetzt werden. — Von Schwefelsäure, selbst von concentrirter, und von Salpetersäure werden mehrere Cyanverbindungen, die von Chlorwasserstoffsäure mit Leichtigkeit zersetzt werden, gar nicht angegriffen (Theil I, S. 673).

Selbst durch Schwefelwasserstoffgas und durch Schwefelammonium können aus Cyanverbindungen die Metalle in sehr vielen Fällen nicht abgeschieden werden, wenn diese auch sonst leicht aus den Auflösungen ihrer anderen Salze vollständig als Schwefelmetalle gefällt werden können. Nur in einigen Fällen findet die vollständige Abscheidung der Metalle der Cyanverbindungen als Schwefelmetalle Statt (Theil I, S. 673), und dann kann nicht nur das Metall vollständig als Schwefelmetall quantitativ bestimmt werden, sondern wenn dasselbe durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden ist, so kann auch, nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch schwefelsaures Eisenoxyd (S. 589) die aufgelöste Cyanwasserstoffsäure vermittelst salpetersauren Silberoxyds als Cyansilber niedergeschlagen werden.

Cyanverbindungen, welche der Einwirkung der Säuren widerstehen, können durch Behandlung mit Chlorgas zersetzt werden. Man erhitzt entweder die trockene Cyanverbindung in einem Strome von Chlorgas, oder man dampft sie mit Königswasser bis zur Trockniss ab. Sind die Metalle in ihren Verbindungen mit Chlor dann leicht durch Wasserstoffgas reducirbar, so können sie dadurch auch leicht ihrer ganzen Menge nach bestimmt werden. Rammelsberg hat auf diese Weise die Doppelverbindungen der Cyanüre des Goldes, des Platins, des Palladiums und des Iridiums mit den alkalischen Chlormetallen untersucht. Nach der Behandlung mit Chlor oder Königswasser und nachheriger Reduction vermittelst Wasserstoff wurde durch Wasser das alkalische Chlormetall von dem reducirten Metalle getrennt.

Die Zersetzung der Cyanverbindungen kann in manchen Fällen durch Quecksilberoxyd geschehen. Kocht man die Auflösung der Cyanverbindung, oder wenn sie unlöslich in Wasser ist, das Gemenge der gepulverten Verbindung mit einem Ueberschuss von Quecksilberoxyd, so bildet sich auflösliches Quecksilbercyanid und die mit dem Cyan verbunden gewesenen Metalle werden als Oxyde abgeschieden. Zur vollständigen Zersetzung ist oft eine längere Digestion nothwendig. Man filtrirt das abgeschiedene Oxyd und glüht es, um es von dem beigemengten überschüssigen Quecksilberoxyd zu befreien. Das aufgelöste Queck-

silbercyanid ist ein basisches Salz, und enthält Quecksilberoxyd; man kann daher nicht füglich die Menge des Cyans berechnen, wenn man das aufgelöste Salz durch Abdampfen bestimmt. Man muss vielmehr aus der Auflösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas abscheiden, dann durch schwefelsaure Eisenoxydauflösung das Schwefelwasserstoff zerstören, worauf man durch salpetersaures Silberoxyd Cyansilber fällen kann.

Durchs Glühen beim Zutritt der Luft wird in den Cyanverbindungen das Cyan zerstört, und die Metalle bleiben oxydirt zurück. Es ist aber bisweilen eine sehr lange und anhaltende Hitze zur Zerstörung der Cyanverbindungen, besonders der Doppelcyanüre, welche alkalische Cyanmetalle enthalten, nothwendig.

Solche Cyanverbindungen, die sehr schwer durchs bloſses Glühen beim Zutritt der Luft zerstört und oxydirt werden, können durchs Schmelzen mit einer Mengung von salpetersaurem und kohlensaurem Alkali oxydirt werden. Man mengt die Cyanverbindung damit, und trägt nach und nach davon in einen erhitzten Platintiegel (wenn nicht Metalle in der Verbindung enthalten sind, die den Platintiegel bei höherer Temperatur verderben können), und schmelzt das Ganze. Nach der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, bleiben die entstandenen Metalloxyde ungelöst zurück. War in der Cyanverbindung ein alkalisches Metall enthalten, so kann durch das Schmelzen derselben mit salpetersaurem Alkali oft eine mehr oder minder heftige Verpuffung entstehen. Geschieht das Schmelzen in einem Porcellantiegel, so wird die geschmolzene Masse durch die Bestandtheile des Porcellans, das stark angegriffen wird, verunreinigt.

Die einfachen Cyanmetalle im Allgemeinen lassen sich leichter durch bloſses Glühen beim Zutritt der Luft zersetzen, als die Doppelcyanüre. — Es ist schon S. 163 bemerkt worden, dass namentlich das Kaliumkobaltcyanid schwer uud nur durch Schmelzen mit salpetersaurem Alkali zersetzt werden kann; es sind aber auch die Unbequemlichkeiten erwähnt worden, welche dabei stattfinden, weshalb in den meisten Fällen mehr ein bloſses und lange anhaltendes Glühen beim Zutritt der Luft dem Schmelzen mit salpetersaurem Alkali vorzuziehen ist.

Die beste Methode, das Cyan in den Cyanverbindungen zu bestimmen, ist unstreitig die, sie wie organische Verbindungen zu verbrennen, wodurch das Cyan in ihnen in Kohlensäure und in Stickgas verwandelt wird, welche gasförmig entweichen. Es

bilden sich hierbei genau 2 Volume Kohlensäuregas gegen ein Volum Stickstoffgas.

Um auf diese Weise die Menge des Cyans zu bestimmen, kann man nach folgender Methode verfahren: Man mengt einen Theil der Substanz mit einem Ueberschuss von Kupferoxyd, thut das Gemenge in ein Verbrennungsrohr, und bestimmt die Menge der sich bildenden Kohlensäure. Man verfährt hierbei wie bei der Untersuchung organischer Substanzen, die im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben wird. Die bei der Verbrennung sich erzeugenden Gase lässt man erst durch eine Röhre von Chlorcalcium streichen, und leitet sie dann durch einen Kaliapparat, in welchem die Kohlensäure absorbirt wird, deren Gewicht man bestimmt. Wenn in der zu untersuchenden cyanhaltigen Substanz nicht zugleich auch noch Wasserstoff enthalten ist, den man bestimmen will, so ist es nicht nöthig, das von der Chlorcalciumröhre aufgenommene Wasser zu wägen; auch braucht man das zum Versuche anzuwendende Kupferoxyd nicht mit besonderer Vorsicht zu trocknen. — In einem andern Theile der zu untersuchenden Substanz bestimmt man den Stickstoffgehalt. Dies braucht nicht nach der S. 813 beschriebenen Methode zu geschehen, sondern man wendet die S. 823 erörterte an, oder man bestimmt nur, und dies ist hier am besten, das relative Verhältniss des durch die Oxydation erhaltenen Kohlensäure- und Stickstoffgases nach der S. 817 beschriebenen Methode.

Verhält sich nun das Volumen des erhaltenen Kohlensäuregases zu dem des Stickstoffgases genau oder wenigstens sehr nahe wie 2 : 1, so war wirklich Cyan in der untersuchten Verbindung. Das Gewicht des Cyans ergiebt sich sowohl aus der Menge der gefundenen Kohlensäure als auch aus der des Stickstoffs.

Wenn man weifs, dass in der zu untersuchenden Verbindung aller Stickstoff und aller Kohlenstoff als Cyan enthalten sind, so ist klar, dass der Cyangehalt sehr gut entweder aus der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure allein, oder aus dem erhaltenen Stickstoffgehalt allein berechnet werden kann.

Es ist hierbei zu bemerken, dass man ein wesentlich falsches Resultat erhält, wenn in der Verbindung das Cyan mit einem alkalischen Metalle oder mit dem Metalle einer alkalischen Erde verbunden ist. Denn wenn diese bei der Verbrennung oxydirt werden, so verbindet sich das Alkali oder die alkalische

Erde mit der zugleich entstehenden Kohlensäure, und aus dieser kohlensauren Verbindung wird durch erhöhtere Temperatur die Kohlensäure nicht, oder nur zum Theil (wie bei der Kalkerde) ausgetrieben, selbst bei einem grofsen Ueberschuss von Kupferoxyd.

Hat man bei der Verbrennung der Cyanverbindungen durch Kupferoxyd alle Materialien sorgfältig getrocknet, und man erhält hierbei Wasser, so ist dies entweder als Krystallwasser oder als hygroskopisches Wasser in der Verbindung enthalten gewesen.

Die Menge des Krystallwassers in den Cyanverbindungen lässt sich in vielen Fällen sehr leicht wie bei anderen Salzen durch gelindes Erhitzen oder durch Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure bestimmen, in anderen Fällen aber sehr genau zugleich bei der Bestimmung des Cyans durch Verbrennung mit Kupferoxyd finden.

In den cyansauren Verbindungen wird die Menge des Cyans auf eine ganz ähnliche Weise wie in den Cyanverbindungen bestimmt, nämlich durch Verbrennung mit Kupferoxyd oder nach einer anderen der oben beschriebenen Methoden. Auch hierbei kann der Cyangehalt ebenfalls blofs aus dem Gewichte der erhaltenen Kohlensäure oder des erhaltenen Stickstoffs berechnet werden.

Die Menge der Base in den cyansauren Salzen ist leichter quantitativ zu bestimmen, als die Menge des Metalls in den Cyanverbindungen. Denn die Gegenwart der Cyansäure verhindert im Allgemeinen nicht die Abscheidung und quantitative Bestimmung der Basen durch die gewöhnlichen Reagentien, wie dies in so vielen Fällen bei der Gegenwart des Cyans in den Cyanverbindungen der Fall ist.

Wöhler hat die Menge der Base in den cyansauren Salzen als Chlormetall bestimmt, indem er eine gewogene Menge der cyansauren Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure behandelte. Man kann die in Wasser aufgelösten cyansauren Salze mit Chlorwasserstoffsäure versetzen, das Ganze bis zur Trockniss abdampfen und den Rückstand vorsichtig erhitzen, um aus der Menge des erhaltenen Chlormetalls die Zusammensetzung des Salzes zu berechnen. Hat man aber ein festes cyansaures Salz zu untersuchen, so kann man über eine gewogene Menge desselben trockenes Chlorwasserstoffgas leiten, während es durch eine Spirituslampe erhitzt wird. Der Apparat, den man hierzu anwen-

den kann, ist der, welcher S. 150 abgebildet ist. Es bildet sich hierbei eine grofse Menge Kohlensäuregas und Chlorammonium, welches die Mündung der Röhre verstopfen kann, wenn diese etwas enge ist. Das Chlorammonium treibt man durch Erhitzung fort, und wägt nach dem Erkalten des Apparates die Menge des erhaltenen Chlormetalls, woraus sich die der Base ergiebt.

Da die Cyansäure in ihren in Wasser auflöslichen Verbindungen leicht in Ammoniak und in Kohlensäure zerfällt, und die mit der Cyansäure verbundenen Basen dadurch in kohlensaure Salze verwandelt werden, so kann man, nach Wöhler, auch diese Eigenschaft bei der Untersuchung derselben benutzen. Es wird das Salz in einem Platintiegel angefeuchtet, gelinde eingetrocknet und geglüht; man wiederholt dies noch einmal und erhält dann, unter Entwickelung von Ammoniak, die Base des cyansauren Salzes an Kohlensäure gebunden, wenn sie nicht in der Glühhitze die Kohlensäure verliert.

Trennung des Stickstoffs von Bor. — Der Stickstoffgehalt im Stickstoffbor kann auf die oben S. 822 angeführte Weise vermittelst Zersetzung des letzteren durch Natronkalk bestimmt werden. Den Gehalt an Bor hat man dadurch gefunden, dass die Verbindung mit einer genau gewogenen Menge von salpetersaurem Bleioxyd gemengt und dann erhitzt wurde. Was der geschmolzene Rückstand mehr wiegt, als das Bleioxyd im angewandten salpetersauren Bleioxyd, ist Borsäure, durch Oxydation des Bors entstanden. Die Schmelzung kann in einem Platintiegel geschehen, sobald man einen grofsen Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd anwendet. Nimmt man zu wenig davon, so wird Blei reducirt und legirt sich mit dem Platin. Die Vermischung der zu oxydirenden Substanz mit dem salpetersauren Bleioxyd geschieht in einem Platintiegel vermittelst eines dicken polirten Platindrahtes; sie muss sehr sorgfältig sein. Da sich die Masse ziemlich stark aufbläht, so hat man anfangs mit Vorsicht zu erhitzen. Zuletzt steigert man die Hitze einige Augenblicke hindurch bis zum Glühen, bis die Masse ruhig fliefst.

Trennung des Stickstoffs vom Jod, Brom und Chlor. — Die Verbindungen des Stickstoffs mit Chlor, Brom und Jod lassen sich wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwer mit Genauigkeit und nicht ohne Gefahr untersuchen. Sie zersetzen sich bei höherer Temperatur in ihre Elemente, aber man kann die Producte der Zersetzung nicht genau sammeln, weil diese mit einer starken Explosion begleitet ist. Dulong brachte

den Chlorstickstoff mit Kupfer und Wasser zusammen; er erhielt dadurch, während Stickstoffgas frei wurde, Kupferchlorür, aus welchem sich der Chlorgehalt der Verbindung ergab, während das Stickstoffgas aufgefangen und dem Volumen nach bestimmt werden konnte. — Auch einige Basen, namentlich Kalkerde (bei Gegenwart von vielem Wasser) und verdünntes Ammoniak, entziehen dem Chlorstickstoff Chlor, welches dann quantitativ bestimmt werden kann. Hat man also eine gewogene Menge der Verbindung angewandt, so kann der Chlorgehalt auf diese Weise gefunden werden. Diese Zersetzung des Chlorstickstoffs erfolgt zwar öfters ohne Explosion, allein auch eben so oft, ohne dass man im Stande ist die Ursache anzugeben, mit heftiger Explosion. — Wegen der Gefahr, mit welcher die Versuche mit diesen explodirenden Verbindungen verbunden sind, weifs man noch nicht gewiss, ob namentlich der Jodstickstoff auch noch Wasserstoff enthält, was von einigen Chemikern behauptet worden ist.

Trennung des Stickstoffs vom Phosphor. — Die Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff, welche beim Ausschluss der Luft nicht flüchtig und unschmelzbar ist, und den stärksten Reagentien widersteht, wird auf die Weise quantitativ zerlegt, dass man eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge von reinem frisch ausgeglühten Bleioxyd mengt, und das Gemenge mit Salpetersäure übergiefst. Das Ganze wird in einem Platintiegel zur Trockniss abgedampft, und die trockene Masse mit Vorsicht so lange geglüht, bis alles salpetersaure Bleioxyd vollständig zerstört worden ist. Es bleibt dann an Bleioxyd gebundene Phosphorsäure zurück, deren Menge man durch den Gewichtsüberschuss bestimmt, den das Bleioxyd erhalten hat. Aus der Menge der Phosphorsäure berechnet man den Phosphorgehalt der Verbindung. Den Stickstoffgehalt findet man durch den Verlust. — Diese Methode der Untersuchung ist der anderen vorzuziehen, unmittelbar salpetersaures Bleioxyd anzuwenden, und davon eine gewogene Quantität mit einer gewogenen Menge des Phosphorstickstoffs zu mengen. Das salpetersaure Bleioxyd kann, wegen seines Decrepitationswassers, auch in fein gepulvertem Zustande nicht mit solcher Genauigkeit gewogen werden, wie das Bleioxyd.

Trennung des Stickstoffs vom Schwefel. — Die Bestimmung des Schwefels könnte wohl auf gleiche Weise geschehen, wie die des Phosphors im Phosphorstickstoff.

Trennung des Stickstoffs von den Metallen. — Viele Metalle verbinden sich mit Stickstoff und behalten dabei in ihrer Verbindung Metallglanz, weshalb sie früher zum Theil für reine Metalle angesehen worden sind. Diese Stickstoffverbindungen zeichnen sich aber dadurch aus, dass sie, mit einem Alkalihydrat geschmolzen, Ammoniak entwickeln.

Zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung ist es oft hinreichend, namentlich wenn das Stickstoffmetall nicht derbe Massen, sondern ein Pulver oder feine Blättchen bildet, den Metallgehalt auf die Weise zu ermitteln, dass man eine gewogene Menge der Verbindung in einem Platintiegel über der Spirituslampe erhitzt, aus dem entstandenen Oxyd den Metallgehalt berechnet, und den Stickstoffgehalt durch den Verlust findet. Wöhler hat auf diese Weise das Stickstofftitan untersucht. Die Oxydation über der Spirituslampe erfordert zur Vollendung jedesmal über eine Stunde.

Den Stickstoffgehalt durch Natronkalk nach der S. 822 beschriebenen Methode zu finden, gelingt nicht. Es wäre vielleicht möglich, dass durch Hinzufügung von einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. von reinem Zucker, der Stickstoffgehalt genauer bestimmt werden könnte.

Es gelingt aber, durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali den Stickstoff aus der Verbindung frei zu machen, selbst wenn dieselbe von einem sonst schwer zersetzbaren Zustande ist. Auf diese Weise hat Wöhler den Stickstoffgehalt in den kupferfarbenen Würfeln bestimmt, die sich bisweilen in den Hohöfen bilden, und welche man früher für metallisches Titan gehalten hat. Sie bestehen nicht blofs aus Stickstofftitan, sondern sind eine Verbindung von Stickstofftitan und von Cyantitan. — Es wurden diese Würfel im fein zerriebenen Zustande in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen in dem zuvor schon geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, welchen man mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat benetzt hatte, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure (von dem Cyangehalte herrührend) und der schweflichten Säure wurde der Hals mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre fand sich eine Gasableitungsröhre, durch welche das Gas in einer graduirten Röhre über Quecksilber aufgesammelt und nach der S. 821 beschriebenen Methode bestimmt wurde. — Der Kohlenstoff, welcher als Cyan in der Verbindung enthalten war, wurde

als Kohlensäure bestimmt, indem das sehr feine Pulver der metallischen Würfel mit einem grofsen Ueberschuss von schwach geglühter, halb zersetzter, vollkommen kohlensäurefreier Mennige gemengt und das Gemenge in einem Verbrennungsrohr erhitzt wurde, aus welchem man die entweichenden Gasarten erst durch Chlorcalcium, und dann durch einen Kaliapparat leitete.

Erhitzt man die Würfel mit luftfreiem trockenen Chlorgas, so geben sie flüssiges Titanchlorid und zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid-Cyanid, und es bleibt ein geringer schwarzer Rückstand, der aus glänzenden Graphitblättchen, welche mit den Würfeln gemengt waren, und aus geringen Mengen von Chlorkalium und von Chlorcalcium besteht.

Der Titangehalt in den Würfeln, die sich auch in der Gestalt eines feinen Pulvers schwerer als reines Stickstofftitan durch blofses Erhitzen in einem Platintiegel oxydiren lassen, wird gefunden, indem man dieselben in zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt, darauf die geschmolzene Masse in Wasser auflöst, und aus der Auflösung die Titansäure durchs Kochen fällt (S. 316). — Man kann auch das feine Pulver der Würfel in einem Platinschiff in einem Strom von Sauerstoffgas glühen, was aber, da es sich schwer auf diese Weise oxydirt, wiederholt werden muss, worauf man doch noch im Platintiegel über der Spirituslampe so lange wiederum glühen muss, als noch eine Gewichtszunahme dadurch stattfindet. Leichter geschieht die Oxydation, wenn man die sehr fein zerriebenen Würfel bei starker Glühhitze in einem Porcellanrohr in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt.

Bestimmung der Salpetersäure. — Von den Oxydationsstufen des Stickstoffs ist unstreitig die Salpetersäure die wichtigste. Die quantitative Bestimmung derselben ist in vielen Fällen mit Schwierigkeiten verbunden. Da die Salpetersäure mit allen Basen auflösliche neutrale (und nur in einigen Fällen unlösliche basische) Salze bildet, so kann sie nicht füglich aus Auflösungen, mit einer Base verbunden, als unlöslicher Niederschlag gefällt werden.

Wenn sich die Salpetersäure in einer Flüssigkeit befindet, die aufser dieser keine andere Säure enthält, so bestimmt man die Menge sehr gut auf folgende Weise: Man setzt zu der Auflösung so lange eine Auflösung von Baryterdehydrat (Barytwasser) bis sie rothes Lackmuspapier stark bläut. Der Ueberschuss der hinzugefügten Baryterde wird dann gewöhnlich dadurch

abgeschieden, dass man einen Strom von Kohlensäuregas durch die Flüssigkeit leitet. Hierdurch wird kohlensaure Baryterde gefällt, von der jedoch ein kleiner Theil durch die überschüssige Kohlensäure aufgelöst bleibt. Dampft man aber das Ganze vorsichtig im Wasserbade bis zur Trockniss ab, und behandelt die trockene Masse mit Wasser, so bleibt alle kohlensaure Baryterde ungelöst, und die ganze Menge der Salpetersäure wird als salpetersaure Baryterde aufgelöst. Bei der Prüfung mit Lackmuspapier muss sie neutral, nicht basisch reagiren.

Die Menge der salpetersauren Baryterde in der erhaltenen Auflösung kann, um daraus die der Salpetersäure zu berechnen, nach zwei Methoden bestimmt werden.

Man dampft entweder die Auflösung der salpetersauren Baryterde bis zur Trockniss ab, und wägt die abgedampfte Masse. Das Abdampfen muss, wenigstens zuletzt, im Wasserbade geschehen. Dampft man über freiem Feuer ab, so kann bei Mangel an Vorsicht zuletzt durch etwas zu starke Hitze eine geringe Menge von Salpetersäure zerstört werden.

Oder man versetzt die Auflösung der salpetersauren Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure. In diesem Fall muss man überzeugt sein, dass in der Auflösung der salpetersauren Baryterde keine Spur von freiem Baryterdehydrat enthalten sei. Man berechnet dann aus dem Gewichte der gefällten schwefelsauren Baryterde die Menge der salpetersauren Baryterde oder die der Salpetersäure. Diese Methode ist der ersteren vorzuziehen.

Wenn man zu der Auflösung der Salpetersäure nicht eine zu grofse Menge von Baryterdehydrat hinzugefügt hat, so ist eigentlich die Fällung der überschüssigen Baryterde durch Kohlensäure nicht nöthig. Dampft man das Ganze langsam ab, so wird die freie Baryterde durch die Kohlensäure der Luft vollständig in kohlensaure Baryterde verwandelt, die ungelöst bleibt, wenn die zur Trockniss abgedampfte Masse mit Wasser behandelt wird. Dass die Auflösung nur salpetersaure Baryterde und nicht auch etwas Baryterdehydrat enthält, erkennt man dadurch, dass Lackmuspapier darin unverändert bleibt, und nicht gebläut werden darf.

Bei dieser Bestimmung der Salpetersäure kann man statt des Baryterdehydrats auch kohlensaure Baryterde anwenden. Ist die Auflösung der Salpetersäure nicht zu verdünnt, so führt die Anwendung derselben eben so gut zum Ziel; sie hat sogar den Vortheil, dass sie weniger weitläuftig ist, denn man braucht

blofs die kohlensaure Baryterde einige Zeit hindurch mit der Salpetersäure zu digeriren, alsdann zu filtriren, und unmittelbar die filtrirte Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure zu fällen, und aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde die der Salpetersäure zu berechnen. Man kann auch eine gewogene Menge von kohlensaurer Baryterde anwenden, und das Ungelöste nach der Digestion mit der Salpetersäure wägen, wodurch sich aus der Gewichtsverminderung die Menge der Salpetersäure ergiebt. — Ist aber die Salpetersäure in einer sehr verdünnten Flüssigkeit enthalten, so ist es sicherer Barytwasser anzuwenden, weil eine äufserst verdünnte Säure die Kohlensäure nicht vollständig aus der kohlensauren Baryterde auszutreiben im Stande ist, und beim Abdampfen sich etwas Salpetersäure verflüchtigen kann, ehe sie auf die kohlensaure Baryterde wirkt.

Man kann auch die Salpetersäure in einer Auflösung durch eine gewogene Menge von frisch geglühtem reinen Bleioxyd bestimmen, das man zu der Auflösung setzt, worauf man das Ganze bis zur Trockniss abdampft. Die vorsichtig (zuletzt im Wasserbade) abgedampfte und getrocknete Masse ergiebt nach dem Wägen die Menge der Salpetersäure. Diese Methode giebt indessen nicht ein so genaues Resultat, wie diejenige, die Salpetersäure vermittelst Baryterde zu bestimmen. Mit dem Bleioxyde bildet die Salpetersäure mehrere basische Verbindungen, welche unlöslich in Wasser sind, und daher nicht gut von der freilich kleinen Menge des kohlensauren Bleioxyds getrennt werden können, welche beim Abdampfen des Ganzen in dem überschüssigen Bleioxyde sich gebildet haben könnte. Mit der Baryterde hingegen bildet die Salpetersäure keine basischen Verbindungen, sondern nur ein in Wasser lösliches neutrales Salz.

Auf eine ähnliche Weise, wie man durch Salpetersäure die Kohlensäure in kohlensauren Verbindungen bestimmen kann, kann man auch durch letztere die Menge der Salpetersäure bestimmen, wenn dieselbe in Wasser, aber in nicht zu vielem, aufgelöst ist. Man bedient sich entweder bei gröfseren Quantitäten, nach Fresenius, der S. 803 oder bei kleineren Mengen und bei etwas genaueren Untersuchungen des S. 808 abgebildeten Apparates. Im ersteren Fall (wenn man sich des auf S. 803 beschriebenen Apparates bedienen will) bringt man die salpetersäurehaltige Flüssigkeit in die Flasche *a*, und hängt ein kleines Gläschen mit zweifach-kohlensaurem Natron oder Kali,

dessen Menge mehr als hinlänglich sein muss, die in *a* enthaltene Säure zu sättigen, an einem Faden hängend, der zwischen dem Korke und dem Halse der Flasche eingeklemmt ist, ebenfalls in den leeren Raum der Flasche *a*. Nachdem man den Apparat tarirt hat, lüftet man einen Augenblick den Kork der Flasche *a*, um das kleine Gläschen mit dem kohlensauren Salze nebst dem Faden in die Flüssigkeit der Flasche *a* fallen zu lassen, dreht aber unmittelbar darauf den Kork wieder luftdicht zu. Die entstehende Kohlensäureentwickelung ist im Anfange rasch, sie wird dann langsamer und hört endlich auf. Dann stellt man die Flasche *a* in Wasser von einer Temperatur von 50 bis 55° C., wodurch die Kohlensäureentwickelung wieder von Neuem anfängt. Wenn sie nachgelassen hat, nimmt man die Flasche *a* aus dem Wasserbade, öffnet den Wachspfropfen bei *b*, und saugt atmosphärische Luft durch den Apparat. Nach dem Erkalten wird der Apparat gewogen. Die Gewichtsverminderung besteht in entwichener Kohlensäure. 2 Atome derselben entsprechen in diesem Fall einem Atom Salpetersäure.

Wenn man sich bei etwas genaueren Untersuchungen des S. 808 abgebildeten Apparates bedient, so bringt man in *a* die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, und in *b* eine concentrirte kalt bereitete Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron.

Das angewandte zweifach-kohlensaure Alkali muss rein sein von einfach-kohlensaurem Alkali, weil sonst das Resultat ungenau werden kann.

Uebrigens ist auch durch diese Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure keine grofse Genauigkeit zu erreichen, und wo diese nöthig ist, bleibt die Anwendung des Baryterdehydrats vorzuziehen.

Die Trennung der Salpetersäure von den Basen kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

Werden die salpetersauren Salze geglüht, so lassen sie in den meisten Fällen die Base im reinen Zustande zurück. Es lässt sich dann die Salpetersäure aus dem Verluste bestimmen, wenn kein Krystallwasser im Salze enthalten ist. Einige salpetersauren Metalloxyde hinterlassen durchs Glühen die Base als Superoxyd, welches freilich in vielen Fällen durch stärkeres Erhitzen Sauerstoff verlieren kann, häufig aber sich nicht in reines Oxyd, wie solches im angewandten salpetersauren Salze enthalten war, verwandelt. Das ist namentlich der Fall, wenn die Verbindungen der Salpetersäure mit dem

Manganoxydul, dem Eisenoxydul, dem Kobaltoxyd u. s. w., geglüht werden. Die Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden der eigentlichen Metalle erfordern keine so starke Hitze, um sich in Oxyde zu verwandeln, wie die Verbindungen der Salpetersäure mit den Alkalien und den alkalischen Erden. Aus diesen Verbindungen kann man die Salpetersäure durchs Glühen nicht so austreiben, dass man die nach dem Glühen zurückbleibende Base ihrer Menge nach bestimmen könnte. Die salpetersauren alkalischen Erden hinterlassen nach dem Glühen zwar die reine Erde, die jedoch leicht etwas Kohlensäure angezogen haben kann, wenn beim Glühen der Zutritt der Luft nicht vollständig abgehalten worden war. Uebrigens greifen sie die Materie fast aller Gefäfse an, in welchem der Versuch geschieht, und werden durch dieselbe verunreinigt. Dies ist aber in einem bei weitem höheren Grade der Fall, wenn die Verbindungen der Salpetersäure mit den feuerbeständigen Alkalien geglüht werden (Theil I, S. 665).

Wenn man die salpetersauren Salze mit Schwefelsäure übergiefst, und das Ganze erwärmt, so wird die Salpetersäure ausgetrieben. Verjagt man durch schwaches Glühen auch die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure, so kann man aus dem erhaltenen schwefelsauren Salze die Menge der Salpetersäure leicht finden. Untersucht man aber auf diese Weise die salpetersauren Alkalien, so muss der Rückstand noch mit etwas kohlensaurem Ammoniak behandelt werden (S. 3). Enthält die salpetersaure Verbindung eine sehr schwache Base, welche durchs Glühen einen Theil oder die ganze Menge der Schwefelsäure verlieren kann, so kann diese Methode der Bestimmung der Salpetersäure nicht angewandt werden. — Die Behandlung der salpetersauren Salze mit Schwefelsäure kann in einem Platintiegel geschehen.

Die salpetersauren Salze, welche starke Basen enthalten, werden durchs Glühen mit einem Ueberschuss von Chlorammonium in Chlormetalle verwandelt, aus denen man die Menge der Base berechnen kann. Man mengt zu diesem Zwecke das zu untersuchende salpetersaure Salz mit einem Ueberschuss von reinem Chlorammonium in einem Platintiegel zusammen, und erhitzt das Ganze mit aufgelegtem Deckel vorsichtig bis zur Rothgluth, die man so lange unterhält, bis keine Dämpfe des Chlorammoniums sich mehr verflüchtigen. Bei dem Uebermaafs des Chlorammoniums wird der Platintiegel bei dieser Operation nicht an-

gegriffen. Nach dem Erkalten wird gewogen, dann auf die geschmolzene Masse Chlorammonium gebracht, von Neuem so lange geglüht, als noch sich verflüchtigende Chlorammoniumdämpfe wahrzunehmen sind und diese Operation so oft wiederholt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Gewöhnlich ist bei dreimaliger Behandlung mit Chlorammonium das salpetersaure Salz vollständig in das entsprechende Chlormetall verwandelt worden Man würde die Operation früher beenden können, wenn man nach dem ersten Glühen den Rückstand von Neuem pulvern und mit Chlorammonium gut mengen könnte, was aber bei quantitativen Untersuchungen nicht gut zu bewirken ist. — Es sind besonders die salpetersauren Alkalien, welche auf diese Weise vollständig in alkalische Chlormetalle verwandelt werden. Auch die salpetersauren alkalischen Erden würden sich auf gleiche Weise vollständig zersetzen lassen, es ist jedoch ihr Verhalten gegen Chlorammonium noch nicht vollständig untersucht worden. Die salpetersauren Metalloxyde, wenigstens die, welche starke Basen enthalten, könnten sich zwar auch vollständig zersetzen lassen, doch würden die entstandenen Chlormetalle schwer ihrer Menge nach zu bestimmen sein, da die meisten durch die Einwirkung der Rothglühhitze mehr oder weniger zersetzt werden. Aber bei den Verbindungen der Salpetersäure mit den eigentlichen Metalloxyden ist die Behandlung mit Chlorammonium schon deshalb nicht anzurathen, da sie einfacher und sicherer durch blofses Glühen so zersetzt werden können, dass die Basen in den meisten Fällen sehr gut quantitativ bestimmt werden können.

Nach v. Schaffgotsch kann man eben so gut wie die kohlensauren Salze auch die salpetersauren Salze durch Boraxglas zerlegen, und die Menge der Base mit grofser Sicherheit in ihnen bestimmen (S. 799). Es ist jedoch hierbei unumgänglich nöthig, das salpetersaure Salz und das Boraxglas im fein gepulverten Zustande mit einander zu mengen, weil sonst bei der Zersetzung des ersteren durch die Hitze ein unmäfsiges Aufschäumen und Umherspritzen stattfindet, welches bei aller Aufmerksamkeit Verluste von 1½ bis 3 Proc. herbeiführt. Es ist ferner anzurathen, das gemengte Pulver vor dem Wägen gelinde aber anhaltend zu erwärmen, um das hygroskopische Wasser zu entfernen, welches das Boraxglas während des Pulverns aufgenommen haben könnte.

Alle Basen, welche durch Baryterdehydrat abgeschieden

werden können, und die in einem Uebermaafs des Abscheidungsmittels vollkommen unlöslich sind, können von der Salpetersäure durch jene Base so getrennt werden, dass sowohl die Base als auch die Salpetersäure sich quantitativ bestimmen lassen. Ist das salpetersaure Salz in einer Auflösung enthalten, so erhitzt man, nach dem Zusetzen eines Ueberschusses von Baryterdehydrat, das Ganze, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Salpetersäure auf die oben S. 836 angeführte Weise. Das Ungelöste löst man in einer Säure, z. B. in Chlorwasserstoffsäure, entfernt die aufgelöste Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure und bestimmt dann die Base nach früher beschriebenen Methoden.

Hat man das salpetersaure Salz im festen Zustand zur Untersuchung, so kann man es ganz oder besser im gepulverten Zustande mit Baryterdehydratauflösung kochen, und dann so verfahren, wie so eben angegeben ist. Die unlöslichen basisch-salpetersauren Salze müssen jedenfalls auf diese Weise behandelt werden.

In vielen Fällen kann man statt des Baryterdehydrats auch kohlensaure Baryterde anwenden, doch ist die Anwendung der ersteren wohl immer vorzuziehen, weil durch sie jedenfalls die Zersetzung des salpetersauren Salzes sicherer und vollständiger bewirkt wird. Die kohlensaure Baryterde scheidet zwar die Metalloxyde, welche stark basischer Natur sind, in der Kälte von der Salpetersäure nicht, wohl aber nach längerem Kochen. Ob inzwischen dann in allen Fällen die Zersetzung eine ganz vollständige ist, ist zweifelhaft.

Die Metalloxyde, welche aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas vollständig als Schwefelmetalle abgeschieden werden, können durch dieses Reagens auch vollständig von der Salpetersäure getrennt werden. Die von dem Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann die ganze Menge der Salpetersäure, und etwas aufgelösten Schwefelwasserstoff. Man versetzt sie mit Baryterdehydrat oder mit kohlensaurer Baryterde und verfährt wie oben S. 836 angeführt worden ist. Wird das Ganze bis zur Trockniss abgedampft, und hat man Baryterdehydrat angewandt, so verbindet sich die aufgelöste Baryterde mit Kohlensäure, zugleich verwandelt sich auch die geringe Menge von Schwefelbaryum, welche durch den aufgelösten Schwefelwasserstoff gebildet worden ist, durch Oxydation in unterschweflichtsaure und in schwefelsaure Baryterde. Leitet

man aber vor dem Abdampfen durch die Auflösung einen Strom von Kohlensäuregas, so wird der Schwefelwasserstoff vollständig ausgetrieben. Wenn nach dem Abdampfen die trockene Masse mit Wasser übergossen wird, so löst sich nur salpetersaure Baryterde auf; in der Auflösung kann man dann gleich die Baryterde durch verdünnte Schwefelsäure fällen.

Es ist vielleicht vortheilhafter, gerade in diesem Fall kohlensaure Baryterde statt des Baryterdehydrats anzuwenden, da erstere schwer durch eine geringe Menge von aufgelöstem Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so dass sich fast gar kein Schwefelbaryum bilden kann, und beim Abdampfen der Schwefelwasserstoff meistentheils verflüchtigt wird; es ist dann nicht nöthig, Kohlensäuregas durch die Auflösung zu leiten.

Bei diesen Versuchen muss man das Metalloxyd nicht durch eine unnöthige grofse Menge von Schwefelwasserstoffgas abscheiden, sondern letzteres nur in einem möglichst kleinen Ueberschuss anwenden. Es ist ferner anzurathen, die Auflösung vor der Zersetzung mit vielem Wasser zu verdünnen. Die Salpetersäure kann, wenn sie im freien und nicht sehr verdünnten Zustande auf Schwefelwasserstoff wirkt, diesen zersetzen und die Bildung von etwas Ammoniak veranlassen, worauf Johnston aufmerksam gemacht hat. Sind aber die angeführten Bedingungen erfüllt worden, so sind keine Spuren von Ammoniak zu bemerken. Wenn aber die Salpetersäure salpetrichte Säure enthält, so wird bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas aus letzterer sehr viel Ammoniak erzeugt und freier Schwefel abgeschieden.

Einige salpetersaure Metalloxyde sind im basischen Zustande unlöslich, wie z. B. das basisch-salpetersaure Bleioxyd. Man mengt solche mit vielem Wasser, und behandelt das Gemenge so lange mit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr davon absorbirt wird. Am besten ist es dann, das Mengen des unlöslichen Salzes mit Wasser in einer Flasche zu bewerkstelligen, deren Mündung verschlossen werden kann. Hat man längere Zeit durch das Gemenge Schwefelwasserstoffgas geleitet, und riecht es nach Entfernung des Apparats danach, so verschliefst man die Flasche und schüttelt sie, wodurch noch solche Theile der Verbindung zersetzt werden, welche der Einwirkung des Gases entgangen waren. Riecht nun die Flüssigkeit nach Oeffnung der Flasche noch nach Schwefelwasserstoff, so ist die Zersetzung vollständig geschehen; im entgegengesetzten Fall

muss man von Neuem etwas Schwefelwasserstoffgas durch das Gemenge leiten.

Ist Salpetersäure mit einem Metalloxyd verbunden, das aus seiner Auflösung nur durch Schwefelammonium als Schwefelmetall abgeschieden werden kann, so muss die vom Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit, die Schwefelammonium und salpetersaures Ammoniak enthält, mit Baryterdehydrat versetzt, und so lange gekocht werden, bis alles Ammoniak verjagt worden ist. Man leitet dann durch die Auflösung einen Strom von Kohlensäuregas, um das entstandene Schwefelbaryum zu zersetzen, und es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in kohlensaure Baryterde zu verwandeln. Diese Zersetzung geschieht sehr langsam und erfordert oft, wenn sich etwas viel Schwefelbaryum gebildet hat, ein Durchströmen des Gases von mehr als 24 Stunden. Man dampft darauf das Ganze bis zur Trockniss ab, behandelt die trockene Masse mit Wasser und bestimmt in der Auflösung die salpetersaure Baryterde.

Weit besser ist es aber, sich in diesen Fällen zur Fällung des Metalloxyds statt des Schwefelammoniums einer Auflösung von Schwefelbaryum zu bedienen, welches auf dieselbe Weise wie das Schwefelammonium die Metalloxyde in Schwefelmetalle verwandelt. Man kann das trockene salpetersaure Metalloxyd in gepulvertem Zustande in einer zu verschliefsenden Flasche mit einer Auflösung von Schwefelbaryum digeriren. Die vom entstandenen Schwefelmetall abfiltrirte Flüssigkeit wird so behandelt, wie es so eben erörtert ist. Bei der Untersuchung der ungelösten Schwefelmetalle muss man aber darauf Rücksicht nehmen, dass in der Auflösung derselben in oxydirenden Säuren etwas Baryterde enthalten sein kann, die sich aber gewöhnlich durch die zugleich entstehende Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde ganz abscheidet, widrigenfalls sie durchs Zusetzen einer geringen Menge von verdünnter Schwefelsäure entfernt werden muss.

Die Trennung der Salpetersäure von der Baryterde kann durch verdünnte Schwefelsäure geschehen. In der von der schwefelsauren Baryterde getrennten Flüssigkeit bestimmt man die Salpetersäure durch Baryterdehydrat oder durch kohlensaure Baryterde, durch welche Reagentien zugleich die überschüssig hinzugefügte Schwefelsäure abgeschieden wird.

Von der Strontianerde, der Kalkerde, und auch von dem Bleioxyd scheidet man die Salpetersäure ebenfalls durch Schwe-

felsäure, aber mit einem Zusatz von Alkohol. Zu der von der gefällten unlöslichen schwefelsauren Base getrennten Flüssigkeit setzt man unmittelbar, bevor man durch gelindes Abdampfen den Alkohol verjagt, Baryterdehydrat, und dunstet dann ab. Auf diese Weise hat man keinen Verlust an Salpetersäure, den man im entgegengesetzten Fall nicht vermeiden würde, weil vor dem Zusetzen einer starken Base beim Abdampfen mit den Dämpfen des Alkohols auch etwas Salpetersäure als salpetrichtsaures Aethyloxyd entweichen könnte.

Nach den beschriebenen Methoden kann man durch Baryterdehydrat oder durch kohlensaure Baryterde, durch Schwefelwasserstoffgas, durch Schwefelammonium oder besser durch Schwefelbaryum, durch Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Alkohol, in den verschiedenen salpetersauren Salzen die Salpetersäure so von den einzelnen Basen trennen, dass man sowohl die Salpetersäure als auch die verschiedenen Basen quantitativ zu bestimmen im Stande ist. Nur bei den salpetersauren Alkalien kann dies nicht mit derselben Leichtigkeit ausgeführt werden.

Die Methode, deren man sich bei der Untersuchung der salpetersauren Alkalien, um beide Bestandtheile in ihnen bestimmen zu können, bedienen muss, kann auch bei der Untersuchung aller anderer salpetersaurer Salze angewandt werden. Man setzt zu der Auflösung des salpetersauren Salzes Schwefelsäure, aber so viel, dass ungefähr gegen ein Atom des salpetersauren Salzes wenigstens zwei Atome concentrirter Schwefelsäure angewandt werden (eine noch gröfsere Menge derselben ist nicht schädlich, aber nicht nothwendig), und destillirt das Ganze in einer tubulirten Retorte mit sehr gut abgekühlter Vorlage langsam und vorsichtig beinahe bis zur Trockniss. Dann wechselt man die Vorlage, bringt nach dem Erkalten in die Retorte von Neuem etwas Schwefelsäure und Wasser und destillirt wiederum. Das Product der zweiten Destillation wird nicht, oder nur in sehr seltenen Fällen Salpetersäure enthalten. Während der Destillation muss man Sorge tragen, dass nichts von der überdestillirenden Säure durchs Verdampfen verloren geht. Die Menge der erhaltenen Salpetersäure findet man im Destillat durch Baryterdehydrat oder durch kohlensaure Baryterde auf die oben S. 836 beschriebene Weise. Wenn etwas Schwefelsäure sich mit den Dämpfen der Salpetersäure sollte verflüchtigt haben, so bleibt diese als schwefelsaure Baryterde bei der

kohlensauren Baryterde ungelöst zurück. Der Rückstand in der Retorte enthält die Base als schwefelsaures Salz mit überschüssiger Schwefelsäure, welche durchs Glühen mit Hülfe von etwas kohlensauren Ammoniak verjagt wird.

Wendet man die erwähnte Menge von Schwefelsäure zur Zersetzung des salpetersauren Salzes an, so hat man bei Gegenwart von Wasser nicht zu befürchten, dass bei der Destillation ein Theil der sich verflüchtigenden Salpetersäure zersetzt wird, und niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs bildet, was dagegen sehr häufig bei Zersetzung der salpetersauren Alkalien stattfindet, wenn zur Zersetzung nur ein Atom Schwefelsäure gegen ein Atom des salpetersauren Salzes angewandt wird.

Diese Methode der Bestimmung der Salpetersäure erfordert einige Vorsicht. Sie braucht aber nur, wie oben bemerkt worden, angewandt zu werden, wenn man die Salpetersäure in ihren Verbindungen mit Alkalien bestimmen will, da in den Verbindungen dieser Säure mit den anderen Basen, sie auf andere sichere und leichtere Weise getrennt werden kann.

Man kann den Gehalt an Salpetersäure in salpetersauren Salzen, namentlich auch in den salpetersauren Alkalien auch auf die Weise bestimmen, dass man nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure und von einer gewogenen Menge von reinem Kupferblech die Auflösung erhitzt, sie beim Ausschluss der Luft erkalten lässt, und aus dem Gewichtsverlust des Kupfers auf die Menge der Salpetersäure in der Auflösung schliefst. Man geht dabei von der Ansicht aus, dass von dem Sauerstoff der Salpetersäure drei Atome die Chlorwasserstoffsäure zersetzen, wodurch Kupferchlorür gebildet wird, so dass also 6 Atome metallischen Kupfers einem Atom Salpetersäure entsprechen. Dies ist auch richtig, wenn die Zersetzung durch eine mäfsige Hitze befördert wird; kocht man aber lange und anhaltend, so wird eine geringere Menge von Kupfer in Chlorür verwandelt, und es entweicht statt des reinen Stickstoffoxyds auch mehr oder weniger salpetrichte Säure.

Man verfährt bei diesem Versuche auf eine ähnliche Weise, wie bei der Prüfung des Braunsteins (S. 87) und des Eisenoxyds (S. 103 und S. 126). Die verdünnte Auflösung des salpetersauren Salzes bringt man in einen Glaskolben, der vermittelst eines Korks luftdicht verschlossen werden kann, durch welchen eine Glasröhre von kleinem Durchmesser geht, die in eine feine Spitze ausgezogen wird. Nachdem man das Kupferblech und Chlor-

wasserstoffsäure hinzugefügt hat, verschliefst man schnell den Kolben, und erhitzt ihn sogleich in einem Sandbade vermittelst einer Spirituslampe. Wenn die Gasentwickelung eingetreten ist, wird die Spirituslampe fortgenommen, und der Kolben nur durch den warmen Sand erwärmt, wodurch die Gasentwickeluug noch ziemlich lebhaft fortdauert. Wenn sie aufgehört hat, wird der Kolben bis zum Kochen erhitzt, dann die Spitze der Glasröhre mit einem Wachspfropfen verschlossen, und das Ganze erkalten gelassen. Nach dem vollständigen Erkalten wird das vom Kupferchlorür mit Chlorwasserstoffsäure rein gespülte Kupferblech gewogen.

Wenn man mit dieser Vorsicht arbeitet, erhält man befriedigende Resultate, die von der Wahrheit nur um ein halbes bis ein ganzes Procent abweichen. Erhitzt man aber stark, nachdem die Gasentwickelung angefangen hat, so werden oft vom Kupfer statt 6 Atome nur 5 Atome in Chlorür verwandelt.

Walter Crum hat folgende Methode vorgeschlagen, die Menge der Salpetersäure in den salpetersauren Salzen zu bestimmen: In eine graduirte Röhre, welche mit Quecksilber gefüllt und darin umgekehrt ist, wird eine gewogene Menge des salpetersauren Salzes gebracht, und darauf Wasser, um es aufzulösen; sodann wird ein sehr grofser Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Durch die Einwirkung der freigewordenen Salpetersäure auf das Quecksilber beginnt Stickstoffoxydgas sich zu entwickeln, und ungefähr nach Verlauf von zwei Stunden ist ohne Anwendung von Wärme sämmtliche Salpetersäure in Stickstoffoxydgas verwandelt. Es ist nöthig, von Zeit zu Zeit umzuschütteln, was man durch leichtes horizontales Klopfen an den oberen Theil der Röhre bewerkstelligen kann. Der Stand der Schwefelsäure in der Röhre wird bemerkt, und sodann lässt man eine erwärmte concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul in dieselbe aufsteigen. Das Gas wird schnell absorbirt, ein kleiner Theil ausgenommen, der mehrere Stunden hindurch mit der Auflösung in Berührung bleiben oder besser in einer anderen kleineren Röhre mit frischer Eisenoxydulauflösung geschüttelt werden muss. Was nicht absorbirt wird, ist Stickstoffgas von etwas atmosphärischer Luft herrührend. Das Volumen des absorbirten Stickstoffoxydgases giebt die Menge der im Salze enthaltenen Salpetersäure. Eine Berichtigung des Volumens des Stickstoffoxydgases wegen seiner Feuchtigkeit ist bei der Gegenwart der Schwefelsäure nicht nö-

thig. — W. Crum hat auf diese Weise die Salpetersäure nicht nur im salpetersauren Kali bestimmt, sondern auch in der Schiefsbaumwolle. Er hatte sich vorher durch Versuche überzeugt, dass die Gegenwart von organischen Stoffen die Freiwerdung des Stickstoffoxyds aus der Salpetersäure nicht verhindert. Für pulverförmige Substanzen, die schwer ohne Verlust durch das Quecksilber gebracht werden können, bediente sich Crum sehr kleiner Glasröhrchen; zweckmäfsiger wäre es vielleicht, sie in Fliefspapier gewickelt in die graduirte Röhre zu bringen. Die Schiefsbaumwolle muss zwischen den Fingern gedreht werden, ehe sie in die Röhre gebracht wird, um sie so luftfrei wie möglich zu erhalten.

In den salpetersauren Salzen kann die Menge des Stickstoffs quantitativ bestimmt werden, wenn man dieselben durch Kupferoxyd in einem Verbrennungsrohr zersetzt. Man bedient sich dazu der Methode, die S. 812 beschrieben ist. Es ist aber nothwendig, dass die Schicht des metallischen Kupfers, welche in den vorderen Theil des Verbrennungsrohrs gelegt wird, bedeutend ist, und während der ganzen Operation im starken Glühen erhalten wird, um die Bildung von Stickstoffoxydgas zu vermeiden, was oft bei Mangel an Vorsicht schwer ist. Man muss deshalb nie unterlassen, nachdem man das erhaltene Stickstoffgas seinem Volumen nach bestimmt hat, es auf einen Gehalt von Stickstoffgas auf die S. 813 beschriebene Weise zu untersuchen.

Auf diese Weise lässt sich besonders leicht die Salpetersäure in den Verbindungen mit schwachen Basen bestimmen, welche die Salpetersäure leicht entweichen lassen. Bei der Zersetzung der Verbindungen der Salpetersäure mit den alkalischen Erden, besonders aber mit den Alkalien, muss man eine sehr bedeutende Hitze anwenden.

Statt des Kupferoxyds ist es bei der Bestimmung des Stickstoffs in den salpetersauren Salzen zweckmäfsiger, chromsaures Bleioxyd anzuwenden.

Enthält ein salpetersaures Salz Wasser, so kann in den Fällen, wenn das Oxyd desselben stark basisch ist, das Wasser bei einer Temperatur von 100° C. vollständig ausgetrieben werden, ohne dass sonst das salpetersaure Salz in seiner Zusammensetzung verändert wird. Enthält aber das salpetersaure Salz eine schwache Base, so kann aus demselben bei jener Temperatur das Wasser nicht verjagt werden, ohne das Salz in sei-

ner Zusammensetzung wesentlich zu verändern. In diesen Fällen kann man die Bestimmung des Wassers mit der des Stickstoffs oder der Salpetersäure verbinden. Man mengt zu diesem Zwecke das Salz mit Kupferoxyd, das sorgfältig getrocknet sein muss, wendet aber statt des zweifach-kohlensauren Natrons, das Wasser enthält, kohlensaures Bleioxyd an, das sehr stark getrocknet und so schwach erhitzt worden ist, dass es wesentlich nichts von seiner Kohlensäure verloren hat. Man verfährt dann, wie es S. 820 beschrieben ist, und bestimmt den Wassergehalt durch die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre.

Man kann auf diese Weise auch den Wassergehalt des salpetersauren Salzes allein bestimmen, wenn man die Menge der Salpetersäure nach einer der oben angegebenen Methoden finden will. Aber auch in diesem Falle muss man sorgfältig die Erzeugung des Stickstoffoxydgases vermeiden, weil sonst das Wasser in der Chlorcalciumröhre durch salpetrichte Säure verunreinigt wird.

Sehr unsichere Resultate erhält man, wenn man den Stickstoffgehalt der Salpetersäure in allen ihren Salzen, auch in ihren Verbindungen mit organischen Substanzen auf die Weise bestimmen will, dass man die zu untersuchende Substanz mit einer bedeutenden Menge einer stickstofffreien kohlenhaltigen Materie, wie z. B. mit Zucker mengt, und das Gemenge nach der S. 822 angegebenen Methode vermittelst Natronkalks zersetzt.

Trennung der salpetersauren Salze von den Chlormetallen. Die Trennung sehr vieler salpetersaurer Salze von aufgelösten Chlormetallen kann durch phosphorsaures Silberoxyd auf eine ähnliche Weise geschehen, wie man viele Chlormetalle von chlorsauren Salzen trennt (S. 599). Alle Chlormetalle, deren entsprechende Oxyde mit der Phosphorsäure unlösliche Verbindungen bilden, können mit Hülfe von Wärme vermittelst des phosphorsauren Silberoxyds abgeschieden werden. Durch das salpetersaure Salz bleibt eine Spur von phosphorsaurem Silberoxyd in der Auflösung, welche man bei quantitativen Untersuchungen leicht bestimmen, und namentlich in einigen Fällen durch Alkohol abscheiden kann. — Lassaigne hat sich dieser Methode bedient, um in Brunnenwassern Chlormagnesium und Chlorcalcium von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurer Kalkerde zu trennen.

Wenn aber neben salpetersauren Alkalien alkalische Chlormetalle in einer Auflösung enthalten sind, so bestimmt man die

Menge der Salpetersäure am besten auf die S. 846 beschriebene Weise vermittelst metallischen Kupferblechs.

Bestimmung der salpetrichten Säure. — Sie geschieht am besten, nach Peligot, vermittelst des braunen Bleisuperoxyds. Man setzt zu der Auflösung, welche salpetrichte Säure enthält, eine gewogene Menge des genannten Superoxyds. Dasselbe wird von der salpetrichten Säure zu salpetersaurem Bleioxyd aufgelöst, aber nicht von zugleich vorhandener Salpetersäure angegriffen. Das ungelöst zurückgebliebene Superoxyd wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen, wodurch man die Menge des Aufgelösten erfährt. Zwei Atome desselben entsprechen einem Atom salpetrichter Säure, welche durch dieselben zu Salpetersäure oxydirt worden ist.

Ein salpetrichtsaures Salz wird bei der Untersuchung in sehr verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die frei von salpetrichter Säure sein muss, und dann eine gewogene Menge des braunen Superoxyds hinzufügt.

Man kann die salpetrichtsauren Salze, wenigstens viele von ihnen, um in ihnen die Säure und die Base zugleich zu bestimmen, durch eine Auflösung von Baryterdehydrat auf eine ähnliche Weise zerlegen, wie die salpetersauren Salze (Seite 842), doch nicht mit ganz gleicher Sicherheit und Genauigkeit. Nach der Zerlegung des Salzes durch Baryterdehydrat in der Wärme, lässt man durch die filtrirte Auflösung Kohlensäuregas streichen, dampft im Wasserbade ab, fügt Wasser zur trockenen Masse, und filtrirt die Lösung der salpetrichtsauren Baryterde. Wenn man nun die Auflösung auch sehr vorsichtig im Wasserbade abdampft, so ist der erhaltene Rückstand schwer zu wägen; er nimmt fortwährend, wenn auch nur wenig, an Gewicht ab, wenn man ihn bei 100° C. erhitzt. Es ist daher vorzuziehen, die Lösung gleich mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, um aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelsäure das der salpetrichten Säure zu berechnen. Ungeachtet eines Ueberschusses der verdünnten Schwefelsäure lässt sich die erhaltene schwefelsaure Baryterde sehr schwer auswaschen. — Die Menge der Base, welche durch Baryterde abgeschieden worden ist, wird wie bei der Zersetzung der salpetersauren Salze durch Baryterde bestimmt (S. 842).

Statt des Baryterdehydrats kann man bei der Zerlegung der salpetrichtsauren Salze sich des Baryumsuperoxyds bedienen. Man digerirt eine gewogene Menge des salpetrichtsauren Salzes

mit Wasser und Baryumsuperoxyd; es bildet sich dadurch salpetersaure Baryterde, und der Ueberschuss des Superoxyds wird durch Kochen unter Sauerstoffgasentwickelung zersetzt und bildet Baryterdehydrat. Man verfährt dann ferner so, wie bei der Zersetzung der salpetersauren Salze durch Baryterdehydrat (S. 842).

Die salpetrichte Säure kann in den Auflösungen ihrer Salze nicht auf eine ähnliche Weise, wie die Salpetersäure vermittelst metallischen Kupferblechs ihrer Menge nach bestimmt werden (S. 846). Denn bei dem Zusetzen der Chlorwasserstoffsäure wird sogleich die salpetrichte Säure frei und entweicht zum Theil als rothe Dämpfe, zum Theil bildet sie aber durch ihre Auflösung in Wasser, während Stickstoffoxydgas entweicht Salpetersäure, wodurch weit mehr Chlorür gebildet wird, als wenn die salpetrichte Säure sich durch Einwirkung des Kupfers in Stickstoffoxyd verwandeln würde.

Will man in den salpetrichtsauren Salzen nur die Basen unmittelbar, die Säure aber durch den Verlust bestimmen, so kann dies wie bei den entsprechenden salpetersauren Salzen theils durch blofses Glühen (S. 839), theils durch Zersetzung vermittelst Schwefelsäure (S. 840), theils auch wohl vermittelst Chlorammoniums (S. 840), theils endlich vermittelst Schmelzens mit Boraxglas (S. 841), geschehen

Soll die Base des salpetrichtsauren Salzes aber vermittelst Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden, so lässt sich die salpetrichte Säure nicht zugleich mit bestimmen. Denn es bildet sich, selbst bei Anwendung von kleinen Mengen des salpetrichtsauren Salzes unter Absetzung von vielem Schwefel eine sehr grofse Menge von Ammoniak, und die salpetrichte Säure wird fast gänzlich zersetzt. — Eben so wenig würde man daher die salpetrichtsauren Salze durch Schwefelammonium oder durch Schwefelbaryum, wie die entsprechenden salpetersauren Salze (S. 844), zersetzen können, wenn man die salpetrichte Säure in ihnen bestimmen wollte.

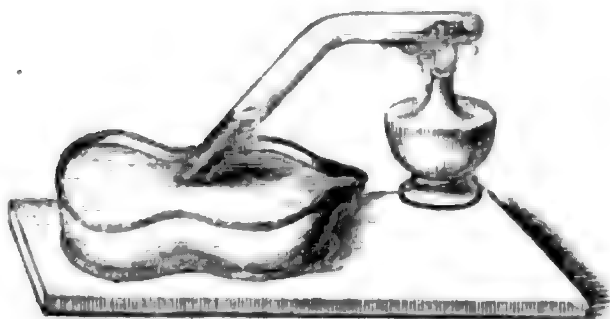
Der Stickstoffgehalt in den salpetrichtsauren Salzen kann auf dieselbe Weise, wie in den salpetersauren Salzen, vermittelst Zersetzung durch Kupferoxyd oder durch chromsaures Bleioxyd bestimmt werden (S. 848). Aus dem Stickstoffgehalt wird der Gehalt der salpetrichten Säure berechnet.

Der Wassergehalt in den salpetrichtsauren Salzen wird, wenn derselbe nicht durch die Hitze des Wasserbades entfernt werden

kann, am besten bei der Behandlung derselben mit Kupferoxyd oder mit chromsaurem Bleioxyd bestimmt.

Bestimmung der niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs. — Die gasförmigen Oxydationsstufen des Stickstoffs können durch verschiedene Metalle so zerlegt werden, dass man ihre Zusammensetzung dadurch bestimmen kann. Wendet man einen Ueberschuss des Metalls an, so wird bei erhöhter Temperatur der Stickstoffgehalt vollständig als Gas abgeschieden, während das Metall oxydirt wird. Kalium oxydirt die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs bei nicht sehr erhöhter Temperatur, und verwandelt sich bei einem bedeutenden Ueberschuss in Kaliumsuboxyd; das entstandene Stickstoffgas kann dann nach der Zersetzung seinem Volumen nach bestimmt werden. Man misst zu diesem Zwecke ein gewisses Volumen des zu untersuchenden Gases in einem graduirten Cylinder ab, der über Quecksilber steht, und lässt das Gas über Quecksilber in ein sehr starkes, an einem Ende geschlossenes Glasrohr, das wie in beistehender Figur 38 gekrümmt ist, treten. In dieses bringt man ein Stück Kalium, welches am Ende eines Eisendrahts befestigt ist, und erhitzt es mit einer Weingeistlampe. Unter sehr lebhaftem Erglühen zersetzt das Kalium die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs, und macht den Stickstoff frei. In dem Augenblick, wo die Zersetzung gerade stattfindet, muss man das Rohr aber mit der Hand sehr fest halten, weil es sonst leicht weggeschleudert werden könnte. Nach dem Erkalten des Rohrs lässt man das rückständige Gas in den graduirten Cylinder zurücktreten, um das Volumen desselben zu bestimmen.

Fig. 38.



Will man die Oxyde des Stickstoffs durch Kupfer oder Eisen zersetzen, so muss man diese Metalle von großser Reinheit als Spähne oder als Draht anwenden. Man leitet das Gas durch eine Röhre von Porcellan oder von schwer schmelzbarem Glase, in welche man einen grofsen Ueberschuss des Metalls gelegt hat. Beide Enden der Röhre werden mit sehr guten Korken versehen, durch welche Glasröhren gehen. Die eine Glasröhre dient dazu, das Gas hineinzuleiten, und die andere, das Gas nach

der Zersetzung abzuleiten, um das Volumen desselben zu messen. Es ist gut, das abströmende Gas durch eine Chlorcalciumröhre zu leiten, um es bei der Bestimmung des Volumens sicher frei von aller Feuchtigkeit zu erhalten. Den Theil der Röhre, in welchem das Metall liegt, erhitzt man bis zur Rothgluth, und leitet dann das zu untersuchende Gas sehr langsam darüber. Nach der Operation wird das zum Theil oxydirte Metall gewogen, und dadurch der Sauerstoffgehalt des zu untersuchenden Gases bestimmt; der Stickstoffgehalt ergiebt sich aus dem Volumen des erhaltenen Stickstoffgases. Es ist besser Kupfer und nicht Eisen zur Zersetzung anzuwenden, besonders dann, wenn das zu untersuchende Gas nicht vollkommen frei von jeder Spur von Wasser ist, weil dieses durch Eisen zersetzt wird, wodurch sich auch das Stickstoffgas mit Wasserstoffgas verunreinigt.

Trennung des Stickstoffs vom Sauerstoff in einer gasförmigen Mengung. Analyse der atmosphärischen Luft. — Man kann in dem gasförmigen Gemenge das Volumen oder die Menge der darin enthaltenen Gasarten nach verschiedenen Methoden bestimmen.

Alle Methoden, um ein Gemenge von Stickstoff- und von Sauerstoffgas zu analysiren, gehen darauf hinaus, durch Reagentien das Sauerstoffgas abzuscheiden; es bleibt dann das Stickstoffgas, das gegen fast alle Körper, wenigstens bei gewöhnlicher oder nicht sehr stark erhöhter Temperatur, höchst indifferent ist, übrig. Die verschiedenen Methoden weichen nur darin von einander ab, dass man entweder nach der Absorption des Sauerstoffgases durch Reagentien das übrigbleibende Stickstoffgas seinem Volumen nach bestimmt, oder dass man die Menge des durch irgend eine Substanz absorbirten Sauerstoffs wägt.

Die erste Methode besteht darin, dass man das Gemenge mit einem gemessenen Volumen von reinem Wasserstoffgas mengt, und das Gemenge durch den elektrischen Funken entzündet. Der Sauerstoff wird mit dem Wasserstoff zu Wasser verdichtet, und es bleibt das Stickstoffgas, so wie das im Ueberschuss hinzugefügte Wasserstoffgas übrig.

Diese Methode der Untersuchung der atmosphärischen Luft ist schon vor langer Zeit von Volta und Fontana, aber sehr unvollkommen, in Instrumenten, welche man Eudiometer nannte, später erst von Gay-Lussac und Humboldt auf eine richtige und zweckmäfsige Weise ausgeführt worden. In neuerer

Zeit hat sie besonders durch die Bemühungen von Bunsen und von Regnault die höchste Genauigkeit erreicht.

Fig. 39.

Es sollen hier nicht die Apparate beschrieben werden, deren man sich früher bediente, und durch welche man Resultate erhielt, die sich der Wahrheit sehr näherten. Das Instrument, welches Bunsen (Handwörterbuch der Chemie von H. Kolbe, Bd. II, S 1053) anwendet, besteht in einer Glasröhre, welche zur Analyse der atmosphärischen Luft wohl 1 Meter lang und von 25 Millimeter innerem Durchmesser ist. Zu anderen Gasversuchen wendet er Glasröhren von 600 bis 700 Millimeter Länge an von möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser 19 Millimeter beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht $1\frac{1}{2}$ Millimeter. Am oben zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberstehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 3 Millimeter einander nähern, wie in vorstehender Figur 39. Da die Brauchbarkeit des Apparats sehr davon abhängt, dass die Platindrähte in dem Glase sehr genau befestigt sind, so muss auf diese Operation ganz besondere Sorgfalt verwendet werden.

Das Einschmelzen geschieht auf folgende Weise: Nachdem die Röhre am Ende rund geblasen, und an dieser Stelle gehörig verdickt ist, erhitzt man den noch heifsen Kopf mit einer recht spitzen Flamme der Glasbläserlampe an der Stelle, wo einer der Platindrähte hindurchgehen soll, und zieht das erweichte Glas mit einem angelötheten Platindrahte zu einem feinen hohlen Kegel aus; die nämliche Operation wird an der anderen Seite, wo der andere Platindraht hindurchgehen soll, wiederholt. Man schneidet darauf die ausgezogenen Enden mit einer scharfen Feile dicht über der noch heifsen Wandung ab, glättet durch behutsames Feilen die noch kantigen Schnittflächen, und engt beide Oeffnungen durchs Erhitzen in der Flamme so weit ein, bis sie ungefähr den Durchmesser der einzuschmelzenden Drähte erhalten haben. Zwei Platindrähte von der Dicke eines starken Pferdehaares werden dann mit einer Zange nach einander in die Oeffnungen eingeführt, und durch eine recht heifse Flamme sehr

innig mit dem Glase zusammengeschmolzen, wobei man die Röhre fortwährend in drehender Bewegung erhält und das zusammenfallende Glas durch Einblasen mit dem Munde in das offene Ende der Röhre von Zeit zu Zeit wieder erweitert. Bei gut ausgeführter Operation ist es dann kaum nöthig, die Röhre langsam sich abkühlen zu lassen; wenn sie beim Erkalten an den gelötheten Stellen springt, so ist dies immer ein Beweis, dass die Platindrähte mit dem Glase nicht vollkommen zusammengelöthet waren.

Nachdem das Glasrohr völlig erkaltet ist, werden die beiden inneren Drahtenden mit einem runden hölzernen Stabe gegen die Wand des Eudiometers gedrückt; die nach aufsen stehenden Enden kann man zu kleinen Oesen umbiegen.

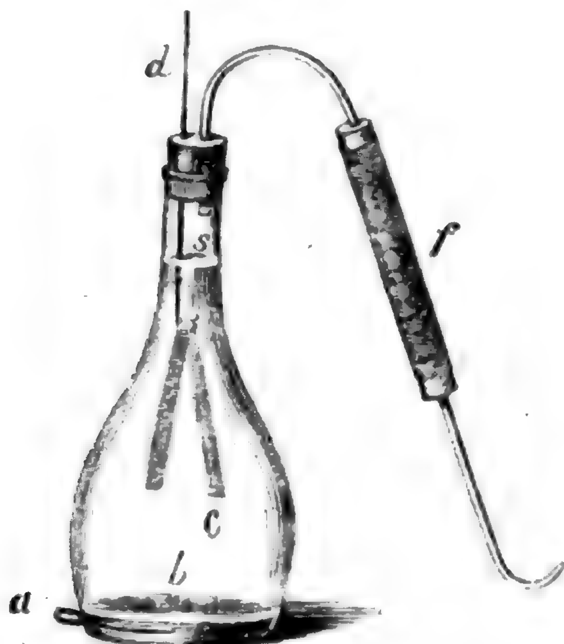
Bunsen's Eudiometer unterscheidet sich dadurch von den ehedem gebräuchlichen, dass die darauf befindliche Theilung eine willkührliche, von der Capacität der Röhre an und für sich unabhängige ist. Eine Graduirung, deren Theilstriche die Capacität einer Röhre unmittelbar ausdrücken sollen, ist nicht allein schwieriger ausführbar, sondern giebt auch den cubischen Inhalt bei weitem nicht so genau an, als wenn man das Eudiometer mit irgend einem Längenmaafs, z. B. mit einer Millimeterscala, versieht, und nachher den Werth der einzelnen Theilstriche in Bezug auf den Rauminhalt der Röhre durch Calibrirung feststellt. Zu diesem Zwecke hat Bunsen einen besonderen Theilungsapparat construirt, der ausführlich an der oben angeführten Stelle des Handwörterbuchs beschrieben ist. Die längere Glasröhre zur Analyse der atmosphärischen Luft war nicht der ganzen Länge nach eingetheilt; denn da das Quecksilber sich darin höchstens nur bis zu 760 Millimeter über dem Niveau der Wanne erheben kann, so braucht man das Rohr auch nur von diesem Punkte an bis abwärts zum offnen Ende desselben einzutheilen.

Die zu analysirende atmosphärische Luft wird in einer gewöhnlichen Medicinflasche gesammelt, in die man zur Absorption der Kohlensäure ein Stückchen Kalihydrat gebracht hat, und deren Hals vor der Glasbläserlampe ein wenig ausgezogen ist, so dass er an dieser Stelle leicht mit dem Löthrohr zugeschmolzen werden kann, aber doch weit genug bleibt, um einer feinen Glasröhre den Durchgang zu gestatten. Nachdem man durch ein solches langes feines Röhrchen, welches bis auf den Boden der Flasche geführt ist, die Luft lange genug eingesogen oder

mit einem Blasebalge eingeblasen hat, um sie ganz mit der umgebenden Luft zu füllen, wird der Hals zugeschmolzen, und erst unmittelbar vor der Entleernung der Flasche in das Eudiometer unter Quecksilber wieder geöffnet.

Man beobachtet den Thermometer- und Barometerstand (siehe im Anhange), und nachdem man das Eudiometer in der Quecksilberwanne aufgestellt hat, bemerkt man den Stand des Quecksilbers im Eudiometer, worauf man reines Wasserstoffgas in dasselbe führt. Es ist für diesen Zweck von großer Wichtigkeit, dass das Wasserstoffgas vollkommen rein, namentlich von riechendem Kohlenwasserstoff frei sei, welches das vermittelst Zink bereitete Gas immer in geringer Menge begleitet. Die beste und vielleicht einzige Methode, sich dasselbe von vollkommner Reinheit zu verschaffen, ist die Wasserzersetzung durch den galvanischen Strom. Bunsen bedient sich dazu des in untenstehender Figur 40 abgebildeten kleinen Apparates. Derselbe besteht aus einer gewöhnlichen Digerirflasche, in deren Bauch dicht über dem Boden ein starker Platindraht *a* eingekittet ist. Auf dem Boden, in Berührung mit jenem Drahte befindet sich eine Schicht von Zinkamalgam *b* und darüber ausgekochtes Wasser, zu welchem man etwas destillirte arsenikfreie Schwefelsäure gesetzt hat. Das Wasser füllt den übrigen Theil der Flasche bis *s* aus, so dass zwischen dem Korke und der Oberfläche des Wassers nur noch ein höchstens einen Zoll breiter freier Raum liegt. An dem in den Kork luftdicht eingekitteten Platindraht *d* hängt in einiger Entfernung von dem Zinkamalgam ein Platinstreifen *c*. Verbindet man nun den über den Kork hervorragenden Theil des Drahtes *d* mit dem negativen Pol zweier verbundener Elemente der Grove'schen oder Bunsen'schen Kette, und den untern, das Zinkamalgam berührenden Draht *a* mit dem positiven Pol, so entwickelt sich an dem Platinstreifen *c* vollkommen reines Wasserstoffgas, während aller Sauerstoff sich mit dem Zink zu schwefelsaurem Zinkoxyd verbindet. Das

Fig. 40.



Gasableitungsrohr ist noch durch ein mit geschmolzenem Chlorcalcium angefülltes Röhrchen *f* unterbrochen, um das hindurchströmende Gas zu trocknen. Ehe man es jedoch in das Eudiometer eintreten lässt, muss es sich wenigstens eine halbe Stunde hindurch frei entwickelt haben, damit man versichert sein kann, dass auch die letzten Spuren von atmosphärischer Luft aus dem Apparate ausgetrieben sind.

Man fügt an Wasserstoffgas wenigstens das doppelte Volumen von dem im Gemenge vermutheten Sauerstoffvolumen, besser noch etwas mehr davon hinzu. Nachdem man wiederum alle Vorsicht hinsichtlich der Temperatur und des Drucks angewendet, und den Stand des Quecksilbers genau beobachtet hat, entzündet man das Gasgemenge durch den elektrischen Funken. Dies geschieht am einfachsten auf die Weise, dass man einen Metalldraht mit dem einen Ende in die Oese der einen der beiden Platindrähte im Eudiometer verbindet, und das andere Ende davon an die äufsere Belegung einer geladenen Leydner Flasche legt. Den Knopf dieser Flasche bringt man dann an das Ende des entgegengesetzten Drahtes, wodurch ein elektrischer Funken von einem Drahtende zum andern durch das Gasgemenge überspringt, und dieses entzündet.

Da ein Gasgemenge aus Sauerstoff- und Wasserstoffgas sich im Augenblicke der Entzündung sehr ausdehnt, so presst Bunsen, um zu verhindern, dass dabei kein Gas aus der Röhre herausgeschleudert werde, das offene Ende des Eudiometers auf eine dicke Cautschuckplatte. Obgleich man dabei der vollen Kraft beider Hände bedarf, um das Eudiometer fest genug auf die Cautschuckplatte nieder zu drücken, so hält doch jedes gute Eudiometer von den oben angegebenen Eigenschaften trotz der dünnen Glaswand jenen starken Druck ohne zu zerspringen aus, vorausgesetzt, dass die Platindrähte recht innig mit dem Glase zusammengeschmolzen sind. Eben weil letzteres um so schwieriger ist, je dickere Glaswände eine Glasröhre hat, so ist die Gefahr des Zerspringens bei dickeren Eudiometern viel gröfser.

Der Gebrauch der Cautschuckplatte macht noch eine Vorsichtsmafsregel nöthig, deren Vernachlässigung zu einem nicht unbedeutenden Fehler Veranlassung geben kann. Wenn man nämlich die Platte ohne Weiteres unter Quecksilber bringt, so bleibt sie mit einer dünnen Luftschicht überzogen, welche sich in Folge der starken Erschütterung des Eudiometers im Augen-

blicke der Explosion, die natürlich auch dem Cautschuck mitgetheilt wird, ablöst und dann als eine grofse Luftblase in dem Eudiometer emporsteigt. Diese Fehlerquelle wird dadurch beseitigt, dass man das Cautschuck vorher mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid anfeuchtet. Mit diesem Ueberzuge in Quecksilber gebracht, bedeckt es sich in Folge der Reduction des Quecksilberchlorids zu Chlorür mit einer Oberfläche von diesem, unter der sich nicht die kleinste Luftblase mehr befindet.

Nach der Verbrennung lässt man durch gelindes Neigen des von dem unterliegenden Cautschuck noch immer fest verschlossenen Eudiometers das Quecksilber langsam in demselben in die Höhe steigen, entfernt darauf die Unterlage, und liest nach Verlauf von wenigstens einer Stunde das neue Volumen ab.

Von dem verschwundenen Gasvolumen bestand genau 1 Drittel aus Sauerstoffgas und 2 Drittel aus Wasserstoffgas. Alles Sauerstoffgas verschwindet, wenn ein hinreichendes Uebermaafs von Wasserstoffgas angewandt worden ist. Das rückständige Gas besteht daher nur aus dem Ueberschuss des Wasserstoffgases und aus der ganzen Menge des Stickstoffgases, die vor dem Versuche mit dem Sauerstoffgase gemengt war.

Man zieht den bekannten Ueberschuss des Wasserstoffgases von dem rückständigen Gasvolumen ab, und erhält so das richtige Volumen des Stickstoffgases.

Es ist hierbei zu bemerken, dass ein Gemenge aus Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch den elektrischen Funken nicht mehr entzündet wird oder eine vollständige Verbrennung nicht bewirkt, wenn das Volumen des einen Gases zu überwiegend gegen das des andern ist. Nach Regnault's und Reiset's genauen Versuchen kann man annehmen, dass, mag Sauerstoff- oder Wasserstoffgas vorherrschen, man noch genaue Resultate erhält, wenn das Volumen des im Gasgemenge enthaltenen Knallgases nicht weniger als 0,166 vom Volumen der ganzen Mengung ausmacht, oder wenn das Volumen des Wasserstoffgases wenigstens 0,12 von dem des Sauerstoffs beträgt. Die Gegenwart eines Sauerstoffüberschusses widerstrebt wirksamer der Verbrennung des Knallgases als ein Ueberschuss von Wasserstoff. In beiden Fällen müssen dann genau gemessene Gasgemengen entweder von Wasserstoffgas oder von Sauerstoffgas hinzugebracht werden.

Auch wenn der Stickstoffgehalt im Gasgemenge zu sehr überwiegt, kann der elektrische Funke dasselbe nicht mehr

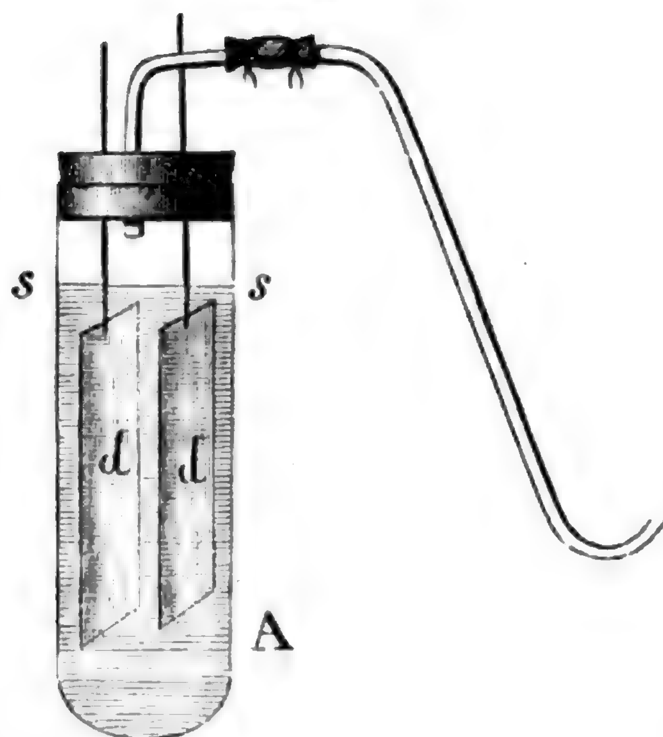


Fig. 41.

entzünden. Man ist dann gezwungen, aufser dem zur Verbrennung erforderlichen Wasserstoffgase eine gewisse Menge von Knallgas hinzuzulassen. Zur Darstellung desselben kann der in beistehender Figur 41 abgebildete Apparat dienen. Die Röhre *A* ist ein gewöhnliches Reagensglas von etwas starkem Glase; sie wird bis zu *ss* mit ausgekochtem destillirten Wasser, zu dem einige Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt worden sind, gefüllt. Das offene Ende der Röhre ist durch einen mit einem Gasableitungsrohr versehenen Korke verschlossen, durch welchen aufserdem zwei Platindrähte hindurchgehen, an deren unteren Enden zwei als Elektroden dienende, einander gegenüberstehende Platinplatten befestigt sind. Wenn man die über den Kork hervorragenden Enden der Drähte mit den Polen einer galvanischen Säule von zwei Grove'schen oder Bunsen'schen Elementen in leitende Verbindung setzt, und das sich zuerst entwickelnde Gas eine Viertelstunde frei austreten lässt, so hat man nachher vollkommen reines Knallgas, dessen Anwendung vor einer künstlichen Mischung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas den Vortheil gewährt, dass keine weitere Messung seines Volumens erforderlich ist, weil es bei der Verbrennung vollständig verschwindet.

Wenn der entgegengesetzte Fall eintritt, dass nämlich das zu verbrennende Gasgemenge nur wenige Procente Stickstoffgas enthält, so kann durch Oxydation des Stickstoffs Salpetersäure entstehen, welche salpetersaures Quecksilberoxydul bildet, wovon man zuweilen kleine nadelförmige Krystalle an den Wänden des Eudiometers bemerkt. Nach Kolbe findet dies um so mehr Statt, je höher die Verbrennungstemperatur war. Die Erniedrigung derselben bis zu einer gewissen Gränze reicht hin, die Oxydation des Stickstoffs gänzlich zu verhindern. Dies gelingt

am besten dadurch, dass man das Gasgemenge vor der Entzündung mit einem gemessenen Volumen atmosphärischer Luft verdünnt, deren bekannter Sauerstoffgehalt dem etwa zuvor hinzugefügten hinzuaddirt werden muss. Es wird hierdurch die Verbrennungstemperatur bis zu dem Punkte erniedrigt, wo der Stickstoff keine Verwandtschaft zum Sauerstoff mehr besitzt. Dazu gehört aber ein so grofses Volumen von atmosphärischer Luft, dass dadurch das Gasgemenge sich der Gränze nähert, wo es nicht mehr entzündet ist.

Bei allen diesen Versuchen ist ein Umstand nicht zu übersehen, der auf die Richtigkeit des Resultats einen wesentlichen Einfluss hat. Wenn man die zu untersuchenden und die hinzugefügten Gasarten gemessen hat, so sind sie gewöhnlich im trocknen Zustande angewandt worden, wenigstens ist bei der erörterten Untersuchung die atmosphärische Luft durch Kalihydrat getrocknet worden (S. 855); nach der Verpuffung indessen, wenn Wasser gebildet worden ist, ist ein Theil desselben in Dampf verwandelt, der das Volumen des Gasrückstandes vergröfsert. (Siehe Anhang.)

Um des zeitraubenden Trocknens der Gasvolumina überhoben zu sein, ist es besser, sie alle im feuchten Zustande zu messen. (Dies gilt von allen Gasversuchen im Allgemeinen, wenn es der Natur der zu untersuchenden Gase angemessen ist.) Es geschieht dies auf eine einfache Weise, wenn man einen Wassertropfen, von der Gröfse eines Stecknadelknopfes, der an dem Ende eines Eisendrahtes hängt, mit diesem in das leere Eudiometer einführt, und im Kopfe desselben an der Glaswand abstreift, ohne die Röhre übrigens damit zu benetzen. Diese Menge ist mehr als hinreichend, um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit seinem Dampf zu sättigen.

Bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft durch Verbrennung derselben vermittelst Wasserstoffgas ist es auch nothwendig, dass dieselbe frei von Kohlensäure sei. Wenn bei Gegenwart von Kohlensäure das Gasgemenge einen Ueberschuss von Wasserstoffgas enthält, so wird, nach Regnault, stets ein Theil der Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt. Wenn hingegen umgekehrt, ein Gemenge von atmosphärischer Luft mit überschüssigem Wasserstoffgas bei Gegenwart von Kohlenoxydgas verbrannt wird, so wird stets ein Theil von letzterem in Kohlensäure verwandelt; je geringer der Ueberschuss an Wasserstoffgas ist, um so gröfser ist die Menge der gebildeten Kohlensäure.

Bei der Analyse der atmosphärischen Luft muss man daher die Kohlensäure derselben vor der Verbrennung mit Wasserstoffgas entfernen. Dies geschieht, wie schon oben (S. 855) bemerkt worden, durch Kalihydrat.

Regnault und Reiset bewirken die Verbrennung des Sauerstoffs bei der Untersuchung der atmosphärischen Luft und anderer Gasgemenge in einem sinnreich ausgedachten Apparat, den sie ausführlich in den *Annales de Chim. et de Physique*, 3te Reihe, Bd. 26, S. 333 beschrieben haben. Er ist gewiss besonders zweckmäfsig, wenn viele Untersuchungen angestellt werden sollen, sonst aber etwas kostspielig. Die Erfahrung hat gezeigt, dass man nach dem eudiometrischen Verfahren von Bunsen denselben hohen Grad von Genauigkeit erreicht, wie nach dem von Regnault und Reiset.

Statt das Gemenge von Sauerstoff- und Wasserstoffgas durch den elektrischen Funken zu entzünden, kann man sich, nach Döbereiner, auch des fein zertheilten Platins bedienen. Man mengt einen Theil von Platinschwamm mit vier Theilen Thon, und formt das Gemenge zu einer Kugel, welche durchgeglüht, und dann an einem Claviersaitendraht unter Quecksilber in das Gasgemenge eingeführt wird. Durch die Beimengung von Thon wird die entzündende Kraft des Platins vernichtet, ohne dass es seine Fähigkeit verliert, Sauerstoff- und Wasserstoffgas zu Wasser zu verbinden.

Die Anwendung des Platinschwamms hat den Vortheil, dass man zur Untersuchung des Gasgemenges nur gewöhnliche graduirte Glasröhren nöthig hat; aber die Resultate, die man durch denselben bekommt, sind nicht so genau, wie die, welche man durch Entzündung des Gasgemenges erhält, wegen der Eigenschaft aller poröser Körper, und namentlich des fein zertheilten Platins, Gase in ihren Poren zu condensiren. In den Fällen hingegen, wenn in dem zu untersuchenden Gasgemenge das eine Gas in so überwiegender Menge enthalten ist, dass jenes nicht mehr durch den elektrischen Funken entzündet werden kann, bedient man sich der Platinkugeln mit Vortheil. Nach Turner geschieht auf diese Weise noch eine Verbindung der Gase, wenn das Verhältniss des einen Gases zu anderen wie 1 zu 100 ist. Dann muss man aber Kugeln anwenden, die reicher an Platin sind und weniger Thon enthalten. Auch muss man sich Röhren von gröfserem Durchmesser bedienen, weil in schmalen Röhren der Versuch erst sehr spät beendet ist.

In dem Gemenge von Sauerstoff- und von Stickstoffgas kann man letzteres dem Volumen nach durch eine Menge von anderen Reagentien bestimmen, welche das Sauerstoffgas absorbiren. Die meisten derselben sind Theil I, S. 931 angeführt worden. Aber aufser dem Wasserstoffgase, welches jedenfalls die genauesten Resultate giebt, wendet man bei quantitativen Bestimmungen zur Absorption des Sauerstoffs besonders nur noch Phosphor an, und zwar besonders in den Fällen, wenn neben dem Sauerstoffgas noch brennbare Gase vorhanden sind, die auch noch bestimmt werden sollen. Die Art der Anwendung des Phosphors ist schon bei der qualitativen Untersuchung der Gasarten Theil I, S. 931 beschrieben worden. Bei Gegenwart von gewissen brennbaren Gasen, wie z. B. von Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle, welche wie die ätherischen Oele die Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur verhindern, ist es nöthig, die Absorption durch Erwärmung zu unterstützen, die jedoch niemals bis zum Schmelzpunkt des Phosphors gesteigert werden darf. Man setzt dann am besten die Röhre in die Sonne. Im Fall die Temperatur der Umgebung unter + 10° C. sinkt, geschieht in allen Fällen die Absorption sehr langsam, und ist selbst nach Verlauf von mehreren Tagen nicht vollständig. Nachdem die Absorption des Sauerstoffgases vollendet ist, und man ihn aus dem Gasgemenge herausgenommen hat, werden die phosphorichtsauren Dämpfe, deren Tension nicht gut in Rechnung gebracht werden kann, durch eine zuvor etwas befeuchtete Kugel von Kalihydrat absorbirt, und das Stickstoffgas im trockenen Zustande gemessen.

Die zweite Methode, den Sauerstoff in einem Gemenge von Sauerstoff- und von Stickstoffgas zu bestimmen, ist die, dass man die Menge des durch eine Substanz absorbirten Sauerstoffs wägt (S. 853). Die Versuche nach dieser Methode sind besonders von Brunner, so wie von Boussingault und Dumas angestellt. Sie haben den Vortheil, dass man bei ihnen mit einem weit gröfseren Luftvolumen experimentiren kann, als die Anwendung irgend eines Eudiometers gestattet.

Brunner (Pogg. Annal. Bd. 31, S. 1.) hat als Absorptionsmittel des Sauerstoffs den Phosphor gewählt. Er bedient sich einer Röhre *ab* (Fig. 42), die etwa einen Fufs lang ist, in deren

Fig. 42.

weiterem, etwa $4\frac{1}{2}$ Linien im Durchmesser haltenden Theil *cd* vorn bei *ce* ein Gramm trockener Phosphor, und dicht dahinter eine geringe Menge von trockenem Asbest sich befindet. Der übrige Theil der Röhre ist mit trockener Baumwolle gefüllt.

Während man die Stelle, wo der Phosphor liegt, gelinde erwärmt, wird durch einen mit dem Ende bei *b* verbundenen Aspirator Luft durch die Röhre gesogen, und letztere alsdann an beiden Enden zugeschmolzen und gewogen. Diese Operation hat den doppelten Zweck, den Apparat mit Stickstoffgas anzufüllen, und die Baumwolle mit phosphorichter Säure zu umgeben, welche, wenn später beim Versuch kleine Mengen von Sauerstoff unabsorbirt über den Phosphor streichen sollten, diese noch aufnimmt. Unmittelbar vor dem Versuch werden die beiden Spitzen der Glasröhre *ab* abgebrochen und das Ende bei *b* mit einem Aspirator durch eine Cautschuckröhre verbunden. Zum Aspirator dient eine Flasche, die mit Quecksilber oder Olivenöl gefüllt ist. Wasser muss bei diesem Versuch wegen der Tension seiner Dämpfe vermieden werden. Die Flasche enthält aufserdem noch ein Thermometer, das durch einen zweiten Hals derselben geht. Nachdem man den Phosphor gelinde erwärmt hat, lässt man das Quecksilber oder das Oel durch den am Boden befindlichen Hahn der Flasche langsam in ein graduirtes Gefäfs ausfliefsen. Damit nun die nachströmende Luft wasserfrei in den Apparat gelangt, wird die Röhre bei *a* mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Der Phosphor entzündet sich sogleich, und brennt, wenn das Abfliefsen zweckmäfsig geleitet wird, schwach und gleichmäfsig fort. Damit aber durch den Gasstrom keine phosphorichte Säure fortgeführt werde, ist es nöthig, das Abfliefsen mit Vorsicht zu leiten. Das erste Viertel der Flüssigkeit muss deshalb nur sehr langsam abfliefsen, die übrige Menge kann etwas schneller abgelassen werden. Brunner lässt ungefähr 500 Cub. Centimeter in 25 bis 30 Minuten abfliefsen. Zweckmäfsig ist es, den Theil der Röhre zwischen *d* und *b* mit feinem Fliefspapier zu umgeben, und dieses während des Versuchs beständig nass zu erhalten. Dem gemessenen Volumen des ausgeflossenen Quecksilbers oder Oels entspricht ein gleich grofses Volumen von trockenem Stickstoffgase von der durch das Thermometer angezeigten Temperatur. Sobald der Hahn der Aspirator-Flasche geschlossen ist, wird die Röhre *a b* an beiden Enden abermals zugeschmolzen, und darauf nebst den beiden unmittelbar vor dem Versuch abgebrochenen und sorgfältig auf-

bewahrten Enden gewogen. Die Gewichtszunahme als Sauerstoff in Volumtheilen berechnet, und auf die beobachtete Temperatur und den Barometerstand reducirt, giebt, verglichen mit dem Volumen des durch die abgeflossene Flüssigkeit genau gemessenen Volumens Stickstoffgas, das eudiometrische Verhältniss der atmosphärischen Luft an.

Man hat bei diesen Versuchen auf den Kohlensäuregehalt der Luft Rücksicht zu nehmen. Um die Luft davon zu befreien, ist es anzurathen, bei *a* vor oder nach der Calciumröhre noch eine Röhre mit Kalihydrat anzubringen.

Boussingault und Dumas liefsen bei ihren Versuchen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft durch metallisches, vermittelst Wasserstoffs reducirtes Kupfer absorbiren, wägten aber zugleich auch das erhaltene Stickstoffgas. Sie machten einen Ballon luftleer, und verbanden damit eine Röhre, welche mit Hähnen versehen war, um sie luftleer machen zu können. Die Röhre war mit dem metallischen Kupfer angefüllt, und ihr Gewicht genau bestimmt worden.

Nachdem nun das Kupfer zur Rothgluth erhitzt worden war, öffnete man vorsichtig denjenigen Hahn, durch welchen die Luft eintreten sollte. Diese gab ihren Sauerstoffgehalt an das Kupfer ab. Nach einigen Minuten wurde der zweite Hahn geöffnet, so wie der am Ballon, worauf das Stickstoffgas in den Ballon trat. Um die in die Röhre eintretende Luft zu entwässern und von Kohlensäure zu befreien, war das hintere Ende mit Röhren verbunden, die Schwefelsäure und Kalihydrat enthielten.

Bei offen gelassenen Hähnen strömte die Luft nach, und in dem Maafse, als sie durch das Rohr ging, verlor sie ihren Sauerstoff, so dass der Ballon reines Stickstoffgas aufnahm. Wenn dieser ganz oder beinahe gefüllt war, schloss man die Hähne. Man wog nun für sich den Ballon und die Röhre, beide gefüllt mit Stickstoffgas; darauf wog man sie abermals im ausgepumpten Zustande. Der Unterschied beider Wägungen gab das Gewicht des Stickstoffgases. Andererseits ergab sich das Gewicht des Sauerstoffs durch die Gewichtszunahme, welche die mit dem Kupfer gefüllte Röhre während des Versuchs erfahren hatte.

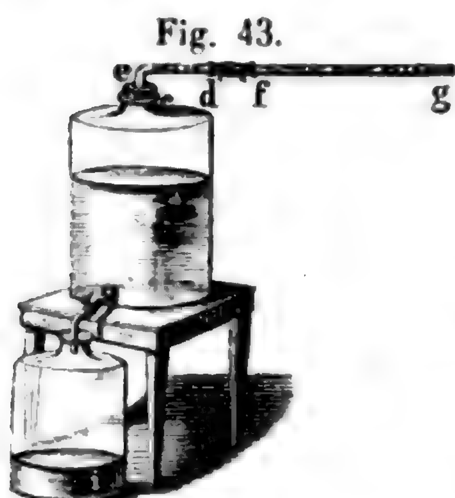
Th. Saussure behandelte, um den Sauerstoffgehalt der Luft zu bestimmen, ein bestimmtes bedeutendes Volumen derselben mit befeuchtetem gekörnten Blei, wodurch der Sauerstoffgehalt derselben (aber auch zugleich der Kohlensäuregehalt) durch Schütteln vollständig absorbirt wird, während reines Stick-

stoffgas übrig bleibt. — Gay-Lussac wandte zur Absorption des Sauerstoffs der Luft Kupfer an, das mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure befeuchtet wurde.

**Bestimmung des Wasser- und des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft.** — Zur Bestimmung des ersteren bedient man sich verschiedener Instrumente, welche man Hygrometer nennt, durch welche man indessen den Wassergehalt der atmosphärischen Luft nur auf mittelbare Weise erkennen kann.

Um aber den Wassergehalt der atmosphärischen Luft unmittelbar zu bestimmen, kann man sich eines sehr einfachen Aspirator-Apparats bedienen, den zuerst Brunner benutzt hat. Ein cylindrisches Gefäfs *a* (Fig. 43) ist am Boden mit einem Hahn versehen und mit Wasser angefüllt. In *c* wird luftdicht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre *de* eingesetzt, deren horizontaler Schenkel einige Stückchen Chlorcalcium enthält, welche durch etwas lose eingesteckte Baumwolle in *d* und *e* vor dem Herausfallen geschützt sind. Bei *d* wird vermittelst einer Cautschuckröhre die Röhre *gf* angefügt, welche eine hygroskopische Substanz enthält. Hierzu kann man mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Asbest oder Bimsstein anwenden, welcher dem Chlorcalcium vorzuziehen ist.

Fig. 43.




Darauf lässt man aus dem Gefäfs *a* durch den Hahn das Wasser ab. Das abgelassene Wasser wird in ein Gefäfs *i* gelassen, in welchem man dasselbe genau messen kann. Es wird durch ein eben so grofses Volumen von atmosphärischer Luft ersetzt, welche durch die Röhre *gf* strömen muss, und in derselben seinen Wassergehalt absetzt. Damit dies so vollständig wie möglich geschehe, muss die Geschwindigkeit, mit welcher das Wasser durch den Hahn abfliefst, regulirt werden.

Wägt man nun nach dem Ausfliefsen des Wassers die Röhre *gf*, so zeigt der Gewichtsüberschuss die Menge des Wassers in einem bestimmten Volumen der Luft an. — Damit aber nicht durch eine geringe Verdunstung des Wassers im Gefäfs *a* durch die Röhre *de* das Gewicht der Röhre *gf* vermehrt wurde, sind in derselben die Stücke von Chlorcalcium angebracht.

Man hat in neueren Zeiten diesen Apparat mannigfaltig mo-

dificirt, aber im Wesentlichen ist er nicht verändert worden. Statt einer geraden Röhre, in welcher die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Bimssteinstücke die Absorption des Wassergases bewirken, wendet man zweckmäfsiger und häufiger mehrere U-förmig gebogene Röhren an, welche nicht eine solche horizontale Ausdehnung haben, wie gerade Röhren.

Die Bestimmung des Kohlensäuregehalts der atmosphärischen Luft kann zweckmäfsig mit der des Wassergehalts derselben verbunden werden. Man lässt dann die atmosphärische Luft durch mehrere (etwa fünf) U-förmig gekrümmte Röhren streichen, von denen die ersten beiden mit Bimssteinstücken angefüllt sind, welche man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet hat, die beiden folgenden aber enthalten Bimsstein, welcher mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat getränkt ist, und in der fünften, dem Aspirator-Gefäfs nächsten, ist wiederum mit Schwefelsäure getränkter Bimsstein enthalten. Alle U-förmigen Röhren sind auf beiden Seiten mit guten Korken verschlossen, durch welche sehr enge und umgebogene Glasröhren hindurchgehen. Die Korke überzieht man mit einer sehr glatten Decke von Siegellack. Die Verbindung der Röhren unter einander geschieht durch Cautschuckröhren.

Die ersten beiden Röhren sind gemeinschaftlich gewogen worden; eben so die dritte und vierte. Die ersteren dienen zur Absorption des Wassergases, die beiden letzteren zur Absorption der Kohlensäure. Die fünfte hat man nicht gewogen; sie dient nur dazu, den Zutritt von Wasserdampf aus dem Wasserbehälter in das letzte Rohr, welches mit Kalilösung befeuchteten Bimsstein enthält, zu hindern.

Bimssteinstücke, welche mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat getränkt sind, absorbiren so kleine Antheile von Kohlensäure, wie sie in der Atmosphäre enthalten sind, besser, als trockenes Kalihydrat und als Kalkerdehydrat.

Das Volumen der zu untersuchenden atmosphärischen Luft darf nicht zu klein genommen werden, weil die Gewichtszunahmen der Röhren sonst zu gering ausfallen würden.

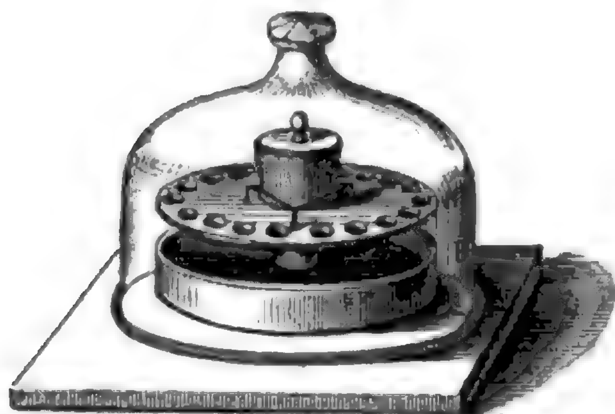
---

# LX. Wasserstoff.

**Bestimmung des Wassers.** — Die Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Wasser, ist ein so aufserordentlich weit verbreiteter Körper, dass die quantitative Bestimmung desselben von der gröfsten Wichtigkeit wird. Sie geschieht auf verschiedene Weisen, die sich nach der Natur der Körper richten, mit denen das Wasser verbunden ist.

Fast jeder pulverförmige Körper, auch wenn er vollkommen in Wasser unlöslich ist, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, und nimmt dadurch an Gewicht zu. Das genaue Wägen pulverförmiger Niederschläge nach dem Glühen ist daher mit einer kleinen Unsicherheit verknüpft. Einige pulverförmige Substanzen, wie Kieselsäure, Kupferoxyd, auch schwefelsaure Baryterde u. s. w. ziehen leichter und schneller Feuchtigkeit als andere an. Um einen Körper, so gut wie möglich von dieser Feuchtigkeit befreit, nach dem Glühen abzuwägen, wird er in einem Platintiegel mit aufgesetztem Deckel erhitzt, worauf man den noch ganz heifsen Tiegel in eine kleine Schale bringt, die mit concentrirter Schwefelsäure umgeben ist, eine Glocke oder ein Becherglas darüber setzt, und ihn darin erkalten lässt. In beistehender Figur 44 steht der Tiegel vermittelst eines eisernen Triangels über einer hölzernen Scheibe, die mehrere Löcher hat. Diese ist vermittelst eines Stiels in ein Porcellangefäfs gestellt, in welchem in der Mitte ein hohler Porcellancylinder angebracht ist, worin jener Stiel passt. Das Porcellangefäfs enthält concentrirte Schwefelsäure. Man setzt das Ganze auf eine matt geschliffene Glas- oder Porcellanplatte, und stürzt eine Glasglocke darüber, deren Ränder matt geschliffen und mit Talg bestrichen sind. Nach dem völligen Erkalten wird der Tiegel so schnell wie möglich gewogen.

Fig. 44.



Nur solche Körper, welche in Wasser unlöslich sind und von demselben nicht benetzt werden, ziehen im pulverförmigen Zu-

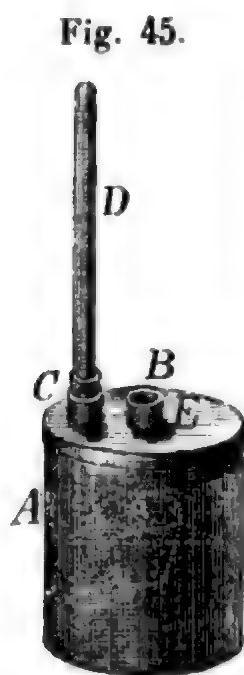
stand durch Liegen an der Luft keine Feuchtigkeit an, und vermehren ihr Gewicht nicht. Von solcher Art sind z. B. die Harze. Niederschläge, welche geschmolzen worden sind, wie z. B. Chlorsilber, ziehen nach dem Schmelzen nicht im geringsten Feuchtigkeit an, und vermehren auch durch langes Stehen sich nicht im Gewicht.

Die gewöhnlichste Methode, um das Wasser in unorganischen Substanzen zu bestimmen, ist die, dass man dieselben einer höheren Temperatur aussetzt und das Wasser dann aus dem Gewichtsverluste findet. In anderen Fällen, besonders wenn man zugleich die Beschaffenheit des Wassers untersuchen will, sammelt man das Wasser und bestimmt es dann durch unmittelbare Wägung. Wo es von Wichtigkeit gewesen ist, letztere Methode anzuwenden, da ist dieselbe bei der quantitativen Bestimmung der anderen Bestandtheile der Substanz im Vorhergehenden ausführlich beschrieben worden.

Die Höhe der Temperatur, der man die wasserhaltigen Körper aussetzt, um das Wasser auszutreiben, richtet sich nach den anderen Bestandtheilen. Manchmal wird eine Substanz schon durch eine geringe Hitze wesentlich in ihrer Zusammensetzung verändert, manchmal kann sie hohen Temperaturen ausgesetzt und geglüht werden, ohne eine andere Veränderung, als die, Wasser zu verlieren, zu erleiden.

Im ersteren Falle, wenn nämlich die Substanz nicht sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden darf, ohne aufser dem Wasser noch andere Bestandtheile zu verlieren, kann man sich am besten eines einfachen Luftbades als Trockenapparat bedienen. Er besteht aus einem kupfernen unten verschlossenen Cylinder *A* (Figur 45), von etwa 3½ Zoll Höhe und 3 Zoll im Durchmesser, welcher durch einen Deckel mit schmalem Rande *B* locker verschlossen ist. Nahe dem Rande ist in dem Deckel eine Hülse *C* angebracht, in welcher man verrmittelst eines Korkes ein Thermometer *D* befestigt. Innerhalb des Cylinders *A* sind in halber Höhe drei Stifte angebracht, welche einen Triangel aus nicht zu starkem Kupferdraht tragen, auf welchen man den Platin- oder Porcellantiegel setzt, der die abgewogene Substanz enthält, deren Wasser-

Fig. 45.



gehalt bestimmt werden soll. Das Thermometer muss so tief in dem Cylinder stehen, dass seine Kugel in der unmittelbaren Nähe des Tiegels ist, ohne den Triangel zu berühren. Auch ist es gut, außer der Oeffnung *C* noch eine zweite Oeffnung bei *E* anzubringen, welche während des Erhitzens sehr wasserhaltiger Substanzen offen gelassen, bei wenig Wasser enthaltenden aber mit einem Korke lose verschlossen wird. Beim Gebrauch wird der Apparat über eine einfache Spirituslampe gestellt; wenn man höhere Temperaturen anwenden will, benutzt man eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge. Durch Uebung kommt man leicht dahin, die Flamme der Lampe so zu regeln, dass man jede beliebige Temperatur so lange beständig erhalten kann, als man will. Die höchste Temperatur, die man mit Sicherheit und ohne Mühe in diesem Apparat beständig erhalten kann, ist 150° C. Will man eine Temperatur von 200° C. lange unterhalten, so erfordert dies viel Aufmerksamkeit und eine Lampe mit doppeltem Luftzuge, während man zu Temperaturen selbst von 150° C. sich der einfachen Spirituslampen bedienen kann. Bei sehr niedrigen Temperaturen von 30° bis 50° C. wendet man die einfache Spirituslampe mit der kleinsten Flamme an. Vor dem Wägen nimmt man den Deckel des Apparats ab, bedeckt den offenen Tiegel mit seinem gut schliefsenden Deckel, setzt den Deckel des Cylinders wieder auf, und nimmt den Tiegel erst nach dem Erkalten zum Wägen heraus.

Um pulverförmige Körper in Reductionsröhren zu trocknen, bedient sich Rammelsberg (siehe dessen Anfangsgründe der analytischen Chemie S. 36), eines Kastens von Kupferblech, der 6 Zoll lang, 2½ Zoll hoch und eben so breit ist. Er ist mit einem überstehenden Deckel versehen, in dessen Mitte, aber näher dem Rande einer der längeren Seiten, eine Hülse zur Aufnahme eines Thermometers angebracht ist. An den beiden schmalen Seiten des Kastens sind zwei Oeffnungen ausgeschnitten, welche durch Schieber so verschlossen werden können, dass kreisrunde Oeffnungen bleiben, in welche man Korke einsetzt, die auf die Schenkel der Reductionsröhre geschoben werden. Auch dieser Apparat lässt sich durch eine Spirituslampe erwärmen, aber das entweichende Wasser muss mit Hülfe einer Saugevorrichtung entfernt werden.

Wenn man den Wassergehalt in mehreren Substanzen zugleich bestimmen, und diese der Temperatur des kochenden Wassers aussetzen will, so kann man sich dazu eines einfachen Was-

serbades bedienen, das aus einem doppelten Kasten von Weifsblech oder besser von Kupferblech besteht, und in beistehender

Fig. 46.

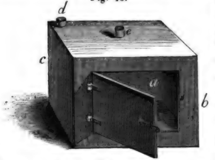



Fig. 46 abgebildet ist. Der innere Raum *a* ist von fünf Seiten von der äufseren Hülle *b c* umgeben, ohne mit derselben in Verbindung zu sein. Das Loch *d* dient zur Aufnahme eines Thermometers (besonders wenn man sich des Apparats als Oelbad bedienen will). Der äufsere Raum wird beim Gebrauche etwas mehr als zur Hälfte mit Wasser angefüllt, das man durch die Oeffnung *e* giefst, die man dann lose mit einem Korke verschliefst, durch welchen eine offene Glasröhre geht. Es ist anzurathen, Regenwasser anzuwenden und nicht Brunnenwasser, aus welchem sich durchs Kochen unlösliche Absätze abscheiden. Die zu trocknenden Substanzen kommen in Platin- oder in Porcellantiegeln, oder auch auf Uhrgläsern in den hohlen Raum, dessen Thür man schliefst. Das Ganze setzt man einem Kohlenfeuer aus, und erhält das Wasser im Kochen. Vor dem Wägen bedeckt man die Tiegel mit ihren Deckeln.

Dieser Apparat gewährt lange nicht die Bequemlichkeit des ersten, und hat auch noch den Nachtheil, dass man nicht füglich die Substanzen in demselben einer anderen, wenigstens nicht bestimmten niedrigeren Temperatur als der des kochenden Wassers aussetzen kann, welche letztere auch nicht einmal vollkommen erreicht wird. Zu höheren Temperaturen füllt man den Apparat mit Oel, und beobachtet dann das angebrachte Thermometer.

In den Fällen, wenn die unorganische Substanz einer hohen Temperatur ausgesetzt und geglüht werden kann, ohne eine andere Veränderung als die, Wasser zu verlieren, zu erleiden, wird eine gewogene Menge derselben in einem kleinen Platintiegel über der Spirituslampe geglüht.

Auf diese Weise wird der Gehalt an Krystallisationswasser in sehr vielen Salzen bestimmt. Man erwärmt zu diesem Zweck den Platintiegel, in welchem das Salz abgewogen worden ist, sehr langsam und gewöhnlich mit aufgelegtem Deckel. Je mehr Kry-

Google

stallisationswasser im Salze enthalten ist, um so langsamer muss die Erwärmung geschehen, damit durch Spritzen kein Verlust verursacht werde. Ist der Wassergehalt hingegen so grofs, dass bei einer nicht starken Erhitzung das Salz schmilzt, so muss das Salz im Platintiegel erst längere Zeit höchst gelinde erhitzt werden, damit es nicht ins Schmelzen kommt. Man kann dazu ein Wasserbad anwenden, oder das oben beschriebene Luftbad. Wenn das Salz auf diese Weise den gröfsten Theil seines Wassers verloren hat, erhitzt man es nach und nach stärker, glüht es endlich und wägt den Tiegel.

Die Salze enthalten oft auf verschiedene Weise gebundenes Krystallwasser. Ein Theil desselben verflüchtigt sich bei niedrigerer, ein anderer Theil erst bei höherer Temperatur. Diese Salze erhitzt man zuerst im Wasserbade, oder besser in dem S. 868 beschriebenen Luftbade bei 100° C. (oder in manchen Fällen bei einer noch niedrigeren Temperatur), dann in demselben bei höheren Temperaturen, etwa bei 120°, 130° bis 150° C., dann bei 200° C., und endlich glüht man sie über der Spirituslampe.

Wird das trockene Salz in einem Platintiegel durch die Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringt, nicht zersetzt, so glüht man es über der Spirituslampe in einem solchen Tiegel so stark wie möglich, da in manchen Salzen kleine Antheile von Wasser hartnäckig zurückbleiben, wie z. B. im arseniksauren und phosphorsauren Natron. Oft indessen erleiden die Salze durch das Glühen, wenn es zu lange anhält, eine theilweise Zersetzung, wie z. B. viele Salze, die aus Schwefelsäure und einem Metalloxyd bestehen; in diesem Falle darf die Hitze nur bis zu schwachem Rothglühen gesteigert werden. Man wägt dann das bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Salz, und sieht, ob es durch erneute Erhitzung an Gewicht verliert.

Es können indessen mehrere Salze, wenn man sie in einem Platintiegel auch bei darauf gelegtem Deckel glüht, während sie ihr Wasser verlieren, durch den Sauerstoffgehalt oder den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft höher oxydirt oder mit Kohlensäure verbunden werden. Das erstere ist der Fall, wenn z. B. Eisenoxydulsalze, welche Wasser enthalten, auf die angegebene Weise behandelt werden; das letztere findet bei mehreren basischen Salzen Statt. Wenn aus diesen das Wasser verjagt werden soll, so legt man sie in eine kleine Retorte, um

sie während des Glühens gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft zu schützen.

Hierbei verfährt man auf folgende Weise: Man bläst zuerst an eine Glasröhre eine Glaskugel, so dass dadurch ein kleiner Kolben entsteht. Es muss aber eine Röhre von starkem Glase hierzu genommen werden, damit das Glas der Glaskugel nicht bei der ersten Einwirkung der Hitze sich erweicht. Wenn der Kolben gewogen worden ist, legt man so viel von der wasserhaltigen Substanz hinein, wie man zur Untersuchung anwenden will, und reinigt die Glasröhre von allen anhängenden Theilen der Substanz durch die Fahne einer Feder; darauf bestimmt man von Neuem das Gewicht derselben, und erfährt so die Menge der Substanz, die zum Versuche verwandt wird. Wenn dies geschehen ist, zieht man die Röhre des Glaskolbens, ungefähr einen halben Zoll von der Kugel, zu einer Spitze aus, und biegt sie zugleich, so dass dadurch eine kleine Retorte entsteht; diese wird wieder gewogen. Man bringt nun die Kugel der Retorte nach und nach zum Glühen, und verstärkt die Hitze so sehr, wie es das Glas nur ertragen kann; durch die Flamme einer kleineren Spirituslampe wird das Wasser aus dem Halse der Retorte vollständig fortgetrieben. Wenn sich in dem Halse keine neue Wasserdämpfe verdichten, wird schnell, während man fortfährt die Kugel der Retorte zu glühen, die Spitze des Halses durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe zugeschmolzen, wobei jedoch, vom Glase nichts verloren gehen darf. Hierauf lässt man das Ganze vollständig erkalten; man feilt dann die Spitze sorgfältig ab, und wägt die Retorte mit der Spitze. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des Wassers in der Substanz an. — Da man die Verbindung beim Ausschluss der atmosphärischen Luft hat erkalten lassen, so kann sie sich nicht höher oxydirt oder Kohlensäure angezogen haben. Da aber die Spitze der Retorte während des Glühens zugeschmolzen wurde, so ist die darin eingeschlossene Luft verdünnt, und man würde, wenn die Spitze nicht abgeschnitten wird, einen gröſseren Gewichtsverlust bekommen, und also auch einen gröſseren Wassergehalt finden, als in der Substanz wirklich enthalten ist. Es ist daher nöthig, dass man die Retorte sich mit Luft füllen lässt, von welcher die Substanz nach dem völligen Erkalten in den meisten Fällen nicht verändert wird.

Will man den Wassergehalt durch unmittelbare Wägung nicht nur bei den so eben genannten Substanzen, sondern über-

haupt bei allen bestimmen, bei denen er durch Erhitzung ausgetrieben werden kann, so kann man die Retorte mit einer Röhre mit Chlorcalcium verbinden, durch welches das Wasser absorbirt wird. Dies ist besonders der Fall, wenn aufser Wasser noch andere flüchtige Substanzen, z. B. Kohlensäure, aus der zu untersuchenden Verbindung durchs Erhitzen ausgetrieben werden würden. Der Apparat, dessen man sich dazu bedient, und das anzuwendende Verfahren sind Seite 795 ausführlich beschrieben worden.

Sicherer noch vermeidet man beim Erhitzen solcher Salze, welche sich dabei zum Theil höher oxydiren können, allen Zutritt von Sauerstoff, wenn die Erhitzung in einer an beiden Seiten mit Glasröhren versehenen Glaskugel in einer nicht Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre geschieht. Man kann z. B. Kohlensäuregas, Wasserstoffgas oder andere Gasarten über die Substanz während des Erhitzens leiten. Man wählt dazu einen Apparat, wie er S. 150 abgebildet ist. Das sich verflüchtigende Wasser wird, wenn die Menge desselben bedeutend ist, zuerst aus der Glasröhre der Glaskugel *e* durch zusammen gewickelte Streifen von Fliefspapier fortgenommen, und zuletzt durchs Erhitzen vermittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe fortgetrieben. Das Erhitzen setzt man so lange fort, bis sich in dieser Glasröhre nach dem Erkalten kein Wasser mehr zeigt. Dann lässt man das Gas durch die Kugel *e* bis nach dem vollständigen Erkalten derselben strömen.

Will man bei diesem Versuche die Menge des ausgetriebenen Wassers unmittelbar durch Wägung und nicht durch den Verlust bestimmen, so wählt man dazu einen Apparat, wie er S. 796 abgebildet ist.

Mehrere Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, und deren Base zu den schwächeren gehört, verlieren, wenn sie durch die Flamme der Spirituslampe erhitzt werden, mit dem Krystallisationswasser auch einen Theil, oder oft die ganze Menge ihrer Säure, wie z. B. schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w. Wenn man in diesen Base und Säure quantitativ bestimmt, so findet sich die Menge des Krystallisationswassers durch den Verlust. Man kann indessen das Gewicht des letzteren allein und auf eine sehr genaue Weise bestimmen, wenn man eine abgewogene Menge des gepulverten Salzes mit einem grofsen Ueberschuss, etwa dem Vier- bis Sechsfachen des Gewichts, von frisch geglühtem Bleioxyd, nachdem man es genau gewo-

gen hat, in einem Platintiegel mengt, und damit auch überdeckt, worauf man das Gemenge erst schwach erhitzt, und dann so stark glüht, dass das Bleioxyd beinahe schmilzt. Die Säure der schwächeren Base verbindet sich mit dem Bleioxyd und kann nicht verflüchtigt werden. Der Gewichtsverlust besteht allein in Wasser.

Die ganz genaue Bestimmung des Krystallisationswassers in Salzen ist indessen mit den gröfsten Schwierigkeiten verbunden. Aufser dem chemisch gebundenen Krystallisationswasser enthalten alle Salze, wenn sie aus wässerigen Auflösungen krystallisirt sind, noch mechanisch eingeschlossenes Wasser, dessen Menge gröfser oder geringer ist, je nachdem die Krystalle gröfser oder kleiner sind. Es rührt dies mechanisch eingeschlossene Wasser von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her. Die Menge desselben beträgt bei grofsen Krystallen oft mehrere Procent; bei sehr kleinen Krystallen beträgt sie gewöhnlich nur ein halbes Procent. Man kann den gröfsten Theil desselben aus dem Salze entfernen, wenn man dies pulvert und bei gewöhnlicher oder bei einer Temperatur von 30 bis 40° auf Fliefspapier liegen lässt oder zwischen Fliefspapier presst. Sind indessen die Salze zum Verwittern geneigt, wie viele Natronsalze, so muss man sie gleich, wenn sie zerrieben sind, untersuchen, damit sie nicht auch chemisch gebundenes Wasser verlieren. Ist ein Salz zum Zerfliefsen geneigt, so muss man es auf die Weise trocknen, dass man es zwischen vieles Fliefspapier legt und unter einer Presse presst. Das Fliefspapier wird so oft erneuet, bis es nicht mehr feucht wird; darauf wendet man das Salz schnell zur Untersuchung an.

Sehr viele Salze haben kein Krystallisationswasser; sie enthalten aber mechanisch eingeschlossenes Wasser, wenn sie aus einer wässerigen Auflösung krystallisirt sind. Werden diese Salze durch Glühen nicht zerstört, so kann man sie, bevor man sie weiter untersucht, durch Glühen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser befreien; werden sie hingegen durch Glühen zersetzt, wie die wasserfreien salpetersauren Salze, so muss man sie nach dem Pulvern nur stark erhitzen, um das mechanisch eingeschlossene Wasser aus ihnen zu verjagen. Gewöhnlich aber decrepitiren alle diese Salze beim Erhitzen mit grofser Heftigkeit, besonders wenn die Krystalle grofs sind, so dass dadurch ein grofser Theil des zu untersuchenden Salzes verloren gehen kann, wenn das Glühen nicht in einem gut bedeckten Tie-

gel geschieht. Es wird indessen das Decrepitiren bei weitem weniger heftig, wenn man das Salz vor dem Erhitzen so fein als möglich zerreibt, und es in diesem Zustande mäfsig erhitzt.

Einige wenige Salze, die Krystallisationswasser enthalten, verlieren gleichfalls das mechanisch eingeschlossene Wasser unter Decrepitation, wenn sie erhitzt werden. Dies sind aber nur solche Salze, die entweder nur wenig Krystallisationswasser enthalten, oder deren Wasser mit zur Existenz der Verbindung gehört, weshalb sie auch, wenn dies durch Erhitzen verjagt wird, eine Zersetzung erleiden, wie z. B. die unterphosphorichtsaure Kalkerde.

Viele Salze, welche Krystallisationswasser enthalten, werden selbst schon beim anfangenden Glühen zersetzt, so dass in ihnen der Wassergehalt nicht durch den Gewichtsverlust gefunden werden kann, den sie bei starkem Erhitzen erleiden. Einige von diesen Salzen, z. B. die salpetersauren Salze, können indessen gänzlich von ihrem Wassergehalte befreit werden, wenn man sie nur so stark erhitzt, dass die Hitze nicht bis zum Glühen geht; die Säure wird in den meisten Fällen bei einer solchen Hitze nicht zerstört, wenn die im Salze enthaltenen Basen zu den starken gehören. Ist aber die Säure mit einer schwachen Base verbunden, so geht schon mit dem Wasser ein Theil der Säure im unzersetzten oder im zersetzten Zustande fort.

In diesem Falle kann die Bestimmung des Wassers im Salze auf die Weise gut geschehen, dass man dasselbe mit gut getrocknetem Kupferoxyd mengt, und das Gemenge in einer Verbrennungsröhre erhitzt. Man sammelt dann das Wasser in einer Chlorcalciumröhre, wie bei der Untersuchung wasserstoffhaltiger organischer Substanzen. Untersucht man auf diese Weise wasserhaltige salpetersaure Salze mit schwachen Basen, so kann man die Wasserbestimmung zugleich mit der Bestimmung der Salpetersäure verbinden, und dann so verfahren, wie es S. 849 erörtert ist.

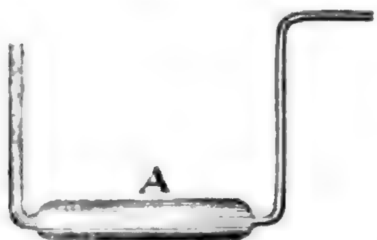
Salze, in welchen die Basen an organische Säuren gebunden sind, können nicht stark erhitzt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Diese muss man im fein geriebenen Zustande unter die Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure stellen und die Luft auspumpen. Man wählt dazu die Vorrichtung, welche S. 867 abgebildet ist. Wenn die Substanz längere Zeit im luftleeren Raume gestanden hat, nimmt man das Gewicht derselben und bestimmt durch den Gewichtsverlust die Menge Wasser, das sie verloren

hat. Dies wiederholt man so oft, bis der Gewichtsverlust bei zwei oder mehr Wägungen derselbe bleibt.

Manche dieser Salze behalten jedoch ihr Krystallisationswasser, oder doch einen Theil davon so hartnäckig, dass es auf diese Weise nicht davon getrennt werden kann. In vielen Fällen kann man dann die Menge des Krystallisationswassers auf folgende Weise bestimmen: Man legt eine gewogene Menge des Salzes fein gerieben in ein Gefäfs, und setzt dies in eine Schale, die mit warmem Sande angefüllt ist. Die Temperatur des Sandes muss indessen nicht so hoch sein, dass das Salz dadurch zersetzt wird. Die Schale stellt man dann neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe, und pumpt die Luft schnell aus. Nach einiger Zeit bestimmt man das Gewicht des Salzes, und bringt es auf dieselbe Weise wieder unter die Glocke der Luftpumpe; wenn es hier einige Zeit gestanden hat, wird es von Neuem gewogen. Dies wiederholt man so oft, bis die angestellten Wägungen übereinstimmen.

Oft kann man das Wasser aus Substanzen nur durch lange anhaltende Hitze austreiben, welche jedoch, besonders bei organischen Substanzen, nicht zu sehr erhöht werden darf. Wenn diese Substanzen dabei eine grofse Neigung besitzen, während des Wägens Wasser wieder anzuziehen, so bedient man sich folgenden Apparats, der von Liebig angegeben ist: Das Rohr *A* (Fig. 47.) ist zur Aufnahme des gepulverten Körpers bestimmt. Es ist zuerst leer, und dann mit dem zu untersuchenden Körper gewogen worden. Durch Korke wird es auf der einen Seite mit einer Glasröhre *C* (Fig. 48), und auf der anderen Seite mit einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre *D* vereinigt, welche mit einem grofsen mit Wasser angefüllten Gefäfse verbunden ist, das als Aspirator dient und dessen Wasser durch einen Heber *E* abgelassen werden kann. Man bringt das Rohr *A* in das eiserne Gefäfs *B* in ein Bad von Wasser oder einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium, dessen Temperatur von 50° bis 125° C. auf einem Ofen erhitzt werden kann, oder auch in ein Sandbad, dem man eine noch weit höhere Temperatur zu geben im Stande ist. Wenn man das Wasser durch den Heber *E* entfernt, so erneut sich die Luft in dem Apparate *A*. Durch diese erneute Luft, verbunden mit der hohen Temperatur, gelingt es schnell

Fig. 47.



die zu untersuchende Substanz von allem Wasser zu befreien, besonders wenn man an der Röhre *C* noch eine mit Chlorcal-

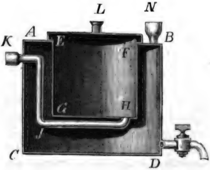
Fig. 48.

cium gefüllte Glasröhre anbringt. — Statt des Gefäfses mit Wasser kann man eine kleine Luftpumpe anbringen.

Man kann auch statt der Glasflasche sich irgend eines anderen geräumigen Gefäfses aus Blech oder Glas bedienen, welches auf dieselbe Weise, wie in der Zeichnung, mit dem Rohre verbunden ist, und aus welchem das Wasser durch einen Hahn abgelassen werden kann. Den Ausfluss des Wassers kann man durch das weitere oder minder weitere Oeffnen des Hahns reguliren.

Berzelius hat sich zu den angeführten Zwecken eines anderen Apparates bedient, der Fig. 49. im Durchschnitt dargestellt ist.

Fig. 49.




*ABCD* ist ein Kessel von Kupfer, 5 bis 6 Zoll weit und 4 Zoll hoch. *EFGH* ist ein darin angebrachter kleiner Kessel von $3\frac{1}{2}$ Zoll Weite und 3 Zoll Tiefe, der oben luftdicht mit dem äufsern Kessel vermittelst eines zugelötheten ringförmigen Deckels verbunden ist, über den der Rand des inneren Kessels 2 Linien weit hervorragt. Der ringförmige Deckel des äufseren Kessels hat eine Oeffnung *N*, be-

stimmt, um Wasser in den äufseren Kessel zu giefsen; sie wird während des Kochens mit einem Korke verschlossen, durch welchen ein dünnes gebogenes Glasrohr geht, um dadurch die Wasserdämpfe wegzuführen. Der Hahn bei *D* lässt das Wasser wieder heraus, wenn der Versuch beendet ist. Der innere Kessel hat nahe am Rande eine Oeffnung im Boden bei *H*, in welche ein gebogenes Rohr von Kupfer *HIK* in geringer Entfernung von dem Boden des inneren Kessels gelöthet ist. Dieses Rohr geht bis zu der entgegengesetzten Kante, biegt sich da zwischen den beiden Kesseln aufwärts, und tritt am oberen Rande des äufseren Kessels heraus, wo es luftdicht eingelöthet ist. Es endigt mit einer erweiterten Oeffnung, in die ein Kork gesteckt werden kann. Der kleinere Kessel wird lose mit einem Deckel *L* bedeckt, der in der Mitte eine Oeffnung hat, in welche ein Kork mit einem Glasrohr gesteckt wird.

Der äufsere Kessel wird so weit mit Wasser gefüllt, dass noch der gehörige Kochraum bleibt, und über einer Lampe erhitzt, wozu Berzelius sich einer Oellampe bediente, die ganz die Einrichtung einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hat. Was getrocknet werden soll, legt man in geeigneten Gefäfsen in den inneren Kessel. Dann wird der Deckel *L* aufgelegt, und von *K* aus ein Luftstrom durch das Rohr *KIH* getrieben. Diese Luft wird während des Durchgangs durch das dünne, auf allen Seiten mit kochendem Wasser umgebene Kupferrohr bis zu 100° C. erhitzt, und führt also die Wasserdämpfe von der zu untersuchenden Substanz weg, ohne diese abzukühlen. Die Luft, welche bei *K* eingetrieben wird, lässt man vorher durch ein langes Chlorcalciumrohr streichen, so dass sie wasserfrei in den Apparat gelangt. Das Durchleiten der Luft lässt sich nicht vermittelst eines Saugapparats bewerkstelligen, indem dazu erforderlich wäre, dass der innere Kessel luftdicht verschlossen werden könnte, was für das Trocknen nicht nöthig ist, und äufserst unbequem sein würde, wenn man etwas hineinlegen oder herausnehmen will. Es geschieht dagegen sehr bequem mit einem Ballon von Taffet, der mit Cautschuckfirniss überzogen worden ist, oder mit einem Ballon von Cautschuck, der von einer gröfseren Cautschuckflasche aufgeblasen worden ist, und etwa 1½ Cubikfufs fasst. In diesen Ballon streut man etwas Pulver von Talk oder von gebrannter Magnesia hinein, um das Zusammenkleben der Wände zu verhindern. Er ist mit einem Hahne versehen, und wird vermittelst eines Blasebalgs (wie ein solcher z. B. für

den Glasbläsertisch dient) mit Luft gefüllt, denn man darf nicht mit dem Munde feuchte Luft hineinblasen. Gewöhnlich bedarf es zum Durchtreiben der Luft keines gröfseren Drucks, als der Ballon selbst ausübt, während er allmälig zusammenfällt. Im Uebrigen wird der Luftstrom mit dem Hahne regulirt.

Berzelius legte gewöhnlich das, was getrocknet werden sollte, in einen auf den Boden des inneren Kessels gestellten Platintiegels, dessen Deckel schief über die Oeffnung bei *H* gelegt ist, so dass die Luft dadurch unmittelbar in den Tiegel geführt wird. Darauf setzt man den Deckel noch in dem Apparate auf, und lässt den Tiegel vor dem Wägen über Schwefelsäure erkalten.

Der Apparat kann auch für höhere Temperaturen benutzt werden, wenn man das Wasser mit Oel vertauscht. Man setzt dann ein Thermometer in die Oeffnung *N*. Dadurch, dass die einströmende Luft durch das Oel gegangen ist, und dessen Temperatur angenommen hat, kommt die Temperatur im Innern des Kessels der des Oels näher.

Die Bestimmung des Krystallisationswassers in solchen Salzen, in denen es zur Existenz der Verbindung gehört, und die beim Erhitzen zersetzt werden, ehe sie das Wasser verlieren, ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Gewöhnlich bestimmt man dann die Menge des Wassers aus den Producten der Zersetzung. Hierzu lassen sich keine allgemeine Regeln geben, denn die Methoden, die man dann anwenden muss, müssen sich nach der Natur der Bestandtheile des Salzes richten. Salze dieser Art sind z. B. alle phosphorichtsauren und unterphosphorichtsauren Salze. Wie man in diesen den Gehalt an Wasser bestimmen muss, ist schon früher, S. 545 gezeigt worden.

In vielen anderen Salzen, welche Wasser enthalten, das zur Existenz der Verbindung gehört, wie salpetersaure Salze mit schwachen Basen, kann man die Menge desselben bestimmen, indem man eine gewogene Menge des Salzes mit einem Uebermafs von Kupferoxyd glüht, und das dabei erhaltene Wasser bestimmt (S. 812). Enthält die Verbindung aufser Wasser noch Wasserstoff, so ist die ganze Menge desselben in Wasser verwandelt worden; diese Menge des entstandenen Wassers muss von der ganzen Menge des Wassers abgezogen werden.

Aufser den Salzen enthalten noch die meisten Säuren Wasser; mit diesen ist es aber gewöhnlich so fest verbunden, dass es durch eine Hitze, bei welcher es sich sonst mit Leichtig-

keit verflüchtigt, nicht davon getrennt werden kann. Es vertritt in diesen wasserhaltigen Säuren das Wasser die Stelle einer Base, und enthält auch in den meisten Fällen dieselbe Menge Sauerstoff, wie die Base, mit welcher die Säure ein neutrales Salz bildet. Man sättigt daher, um die Quantität des Wassers zu bestimmen, eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure mit der gewogenen Menge einer Base, die damit ein wasserfreies Salz bildet; die Base verbindet sich dann mit der Säure und trennt das Wasser davon. Hierauf bestimmt man das Gewicht des erhaltenen wasserfreien Salzes; wenn nun die Menge der hinzugefügten Base bekannt ist, so hat man, um den Gehalt an Wasser in der angewandten Säure zu finden, nur nöthig, von dem gemeinschaftlichen Gewicht der Base und der wasserhaltigen Säure das des erhaltenen wasserfreien Salzes abzuziehen.

Als Base bedient man sich bei dieser Methode, fast immer am besten des frisch ausgeglühten Bleioxyds; es eignet sich dies weit besser hierzu als Erden und Alkalien, weil es nicht schnell Kohlensäure anzieht. Die abgewogene Menge der wasserhaltigen Säure löst man in etwas Wasser auf und setzt Bleioxyd im Uebermafse hinzu; man dampft dann Alles bis zur Trockniss ab, und glüht den Rückstand, wenn dies geschehen kann, ohne die Säure im Bleisalze zu zerstören. Man verfährt also ganz so, wie bei der Bestimmung einer wässerigen Auflösung von Arseniksäure (Seite 381) und von Phosphorsäure (S. 505).

Wird die Säure durchs Glühen zerstört, so muss man den Rückstand längere Zeit im Luftbade bei 100° C. erwärmen, damit sich alles Wasser daraus verflüchtigt. Was nun dieses geglühte oder getrocknete Bleisalz mit Ueberschuss an Bleioxyd weniger wiegt, als die angewandte wasserhaltige Säure und das angewandte Bleioxyd, besteht in dem Wasser der Säure.

Bildet die wasserhaltige Säure mit einer Base eine ganz unlösliche wasserfreie neutrale Verbindung, wie dies namentlich bei den verschiedenen Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Wasser der Fall ist, so braucht man blofs die Auflösung einer gewogenen Menge der wasserhaltigen Säure in Wasser mit einer Auflösung eines Salzes dieser Base zu vermischen, um aus dem erhaltenen unlöslichen neutralen Salze die Menge des Wassers in der Säure zu finden Man löst eine gewogene Menge der wasserhaltigen Säure in vielem Wasser auf, und setzt zu der

Auflösung eine Auflösung von Chlorbaryum. Aus der Menge der erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet man den Gehalt an Schwefelsäure, und findet dann die Menge Wasser, die früher damit verbunden war.

Es verbinden sich zwar noch andere Säuren, z. B. Phosphorsäure, Arseniksäure u. s. w., mit Basen zu Salzen, welche in Wasser unlöslich sind, doch kann in ihnen der Wassergehalt nicht auf eine ähnliche Weise gefunden werden, theils weil ihre unlöslichen Salze in freien Säuren auflöslich sind, theils auch, weil sie mit einer und derselben Base mehrere Verbindungen bilden, von denen oft mehrere gemeinschaftlich niedergeschlagen werden, so dass man erst durch eine besondere Untersuchung ihre Zusammensetzung und die Menge der Säure in ihnen finden müsste.

Wenn in einer wasserhaltigen Säure von festem Aggregatzustande der Gehalt an Wasser bestimmt werden soll, so braucht man nur eine gewogene Menge davon mit einer gewogenen Menge frisch geglühten Bleioxyds zu mengen und bis zum Glühen zu erhitzen, wenn die entstehende Verbindung durch das Glühen nicht zersetzt wird. Der Wassergehalt ergiebt sich dann aus dem Gewichtsverluste. Bildet die Säure mit dem Bleioxyd eine leicht schmelzbare Verbindung, was sehr häufig der Fall ist, so braucht man nur das Bleioxyd in einem Platintiegel oder in einem Porcellantiegel über die Säure zu legen, und dann das Ganze vorsichtig zu erhitzen. Wird das entstandene Bleioxydsalz durch Glühen beim Zutritt der Luft etwas zersetzt, was häufig der Fall ist, so muss der Versuch in einer Retorte angestellt werden. Man verfährt dann so, wie es S. 549 bei Gelegenheit der Bestimmung des Wassers in Fluorverbindung beschrieben ist. Man muss in diesem Falle keine zu starke Hitze geben, damit das Bleioxyd das Glas nicht angreife.

Auch mehrere Basen enthalten chemisch gebundenes Wasser, das aus vielen nur durch starke Hitze, aus einigen aber, z. B. aus den Hydraten des Kali's, des Natrons, der Baryterde und der Strontianerde, selbst durch die stärkste Hitze nicht ausgetrieben werden kann. In diesen findet man den Gehalt an Wasser auf die Weise, dass man eine gewogene Menge der wasserhaltigen Base in etwas Wasser auflöst, und dann die Auflösung mit einer Säure übersättigt, die mit der Base ein neutrales Salz bildet, das durch Glühen nicht zersetzt wird, und aus welchem der Ueberschuss der hinzugesetzten Säure sich leicht ver-

jagen lässt. Man kann sich hierzu der Schwefelsäure, oder besser noch der Chlorwasserstoffsäure bedienen, weil der Ueberschuss der Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Kali oder Natron weit schwerer ganz vollständig vertrieben werden kann, als der Ueberschuss der Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlorkalium oder Chlornatrium. Aus dem erhaltenen neutralen wasserfreien schwefelsauren Salze oder aus dem erhaltenen Chlormetall berechnet man die Menge der trockenen Base und findet so die Menge Wasser, die vorher damit verbunden war.

Es ist nicht möglich, noch mehrere allgemeine Methoden zur Bestimmung des Wassergehaltes in den verschiedenen Verbindungen anzugeben. In dem Vorhergehenden sind indessen immer die Methoden berücksichtigt worden, nach welchen der Wassergehalt in zusammengesetzten Substanzen gefunden werden muss, wenn dies nicht auf die gewöhnlichste Art, durch Erhitzen der Verbindung, geschehen kann. Besondere Vorsichtsmafsregeln hat man zu nehmen, wenn man in organischen Substanzen den Wassergehalt bestimmen, oder sie davon befreien will; hiervon wird noch weiter unten die Rede sein.

Analyse der Mineralwasser. — Wegen der ausgebreiteten medicinischen Anwendung der Mineralwasser ist die quantitative Analyse derselben von besonderer Wichtigkeit. Es ist schon im ersten Theile dieses Werkes bemerkt worden, welche Bestandtheile man bisher in ihnen gefunden, und auf welche man vorzüglich Rücksicht zu nehmen hat. Der Gang der Untersuchung ist daher bei Mineralwassern, welche keine ungewöhnlichen Bestandtheile enthalten, in vielen Fällen oft derselbe.

Fast auf dieselbe Weise, wie man mehrere Mineralwasser zu analysiren pflegt, werden auch die Salzsoolen, die Brunnen- und Quellwasser, so wie das Meerwasser, untersucht.

Die zu untersuchenden Mineralwasser enthalten oft viele flüchtige Stoffe aufgelöst, welche bei längerem Zutritt der atmosphärischen Luft aus ihnen theils unzersetzt entweichen, wie das Kohlensäuregas, theils durch die Luft zersetzt werden, wie Schwefelwasserstoffgas. Von der Kohlensäure enthalten einige Mineralwasser eine solche Menge, dass wenn sie in gut verkorkten Flaschen aufbewahrt worden sind, oft ein Theil derselben beim Oeffnen verloren geht. Der Gehalt an gasförmigen Stoffen in solchen Mineralwassern wird auf eine besondere Weise bestimmt, von welcher weiter unten die Rede sein wird.

Bei der quantitativen Analyse sehr vieler Mineralwasser,

die nur eine höchst unbedeutende Menge von freien gasförmigen Stoffen enthalten, so dass diese oft nicht mehr beträgt, als Wasser bei längerem Stehen an der atmosphärischen Luft von denselben aufnimmt, nimmt man gewöhnlich auf solche Bestandtheile gar nicht Rücksicht. Zu diesen gehören auch die Brunnenwasser, die Salzsoolen und das Meerwasser, welche alle längere Zeit mit der atmosphärischen Luft in Berührung gewesen sind. Bei diesen bestimmt man nur die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile. Die Bestimmung letzterer geschieht auf gleiche Weise auch bei der Analyse der Mineralwasser, welche viele freie gasförmige Stoffe enthalten.

Analyse der Mineralwasser, welche aufser freier Kohlensäure viel kohlensaure Alkalien und Erdarten aufgelöst enthalten (sogenannte alkalische Mineralwasser). Bestimmung der feuerbeständigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Um ohne viele Umstände die zur Analyse bestimmte Menge des Mineralwassers mit grofser Genauigkeit abmessen zu können, bedient man sich einer Flasche mit einem gut eingeschliffenen Stöpsel, von welcher man genau weifs, wie viel sie bei einer gewissen Temperatur destillirtes Wasser enthält, wenn der Stöpsel so aufgesetzt ist, dass keine Luftblase zurückbleibt. Man füllt dann die Flasche mit dem zu untersuchenden Mineralwasser auf gleiche Weise. Was beim Aufsetzen des Stöpsels vom Wasser überfliefst, wird sorgfältig abgetrocknet. Man wägt die Flasche, und findet dadurch das specifische Gewicht des Mineralwassers. Die Temperatur beim Wägen muss ungefähr 15° C. sein. Derselben Flasche bedient man sich während der ganzen Untersuchung, wenn man nicht nur die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile in der Quantität Mineralwasser, welche die Flasche fasst, erfahren, sondern auch, wenn man den einen oder den anderen Bestandtheil des Wassers in einer bekannten Menge desselben einzeln bestimmen will, im Fall man sich eine gröfsere Menge desselben verschaffen kann.

Die Menge des anzuwendenden Mineralwassers richtet sich nach der Menge der in ihm enthaltenen Bestandtheile. Bei gewöhnlichen Untersuchungen nimmt man 400 bis 600 Gramme, um die Hauptbestandtheile des Wassers zu bestimmen.

Die Quantität der feuerbeständigen Bestandtheile im Mineralwasser ist nicht leicht mit voller Sicherheit zu bestimmen. Man verfährt am besten dabei auf folgende Weise: Der Inhalt

einer oder mehrerer Flaschen wird in eine Platinschale gebracht, auf welche man eine concave Glasplatte legt, und so lange gelinde erhitzt, bis die freie Kohlensäure und der gröfste Theil der Kohlensäure, den die zweifach-kohlensauren Basen entweichen lassen, verjagt ist. Würde das Erhitzen in einer offenen Platinschale stattfinden, so würde dabei durch Spritzen etwas verloren gehen, wenn man nicht Gelegenheit hat, eine sehr grofse Platinschale anwenden zu können. Es geht auch an, das Mineralwasser längere Zeit an der Luft stehen zu lassen, wodurch ein grofser Theil der Kohlensäure allmälig verfliegt, so dass beim nachherigen Abdampfen ein weit geringeres Spritzen stattfindet. Das fernere Abdampfen geschieht in einer kleineren tarirten Platinschale, oder in Ermangelung derselben in einem Platintiegel im Wasserbade. Das von dem gröfsten Theile der Kohlensäure befreite Mineralwasser wird nach und nach in denselben hineingebracht. Das Wasser unmittelbar in der grofsen Platinschale völlig oder bis zu einem geringen Volumen abzudampfen, ist aus dem Grunde nicht gut ausführbar, weil während des Abdampfens einige Bestandtheile sich so fest an den Wänden und an dem Boden der Schale ansetzen, dass es nicht gut möglich ist, dieselben mechanisch davon zu trennen, um Alles in die kleine tarirte Platinschale oder den Platintiegel zu bringen.

Den Rückstand trocknet man im Luftbade bei 100° C. oder in dem S. 870 beschriebenen Apparate längere Zeit hindurch und lässt ihn im Exsiccator (S. 867) erkalten. Nach dem Wägen trocknet man dann im Luftbade bei 150° C. weiter, und sieht, ob dadurch das Gewicht bedeutend verringert wird. Immer kann die Wägung des Rückstandes nur mit einer gewissen Unsicherheit stattfinden. Man kann darauf das Ganze bis zum Glühen erhitzen. Hierbei wird der Rückstand in den meisten Fällen gebräunt oder geschwärzt. Die meisten Mineralwasser enthalten geringere oder gröfsere Mengen von organischen Stoffen aufgelöst, welche durch das Glühen des Rückstandes zerstört werden. Die Menge dieser organischen Materie im Mineralwasser lässt sich nicht füglich mit Genauigkeit bestimmen und es ist daher am besten, den Rückstand beim Zutritt der Luft so lange zu erhitzen, bis die organische Materie darin zerstört worden ist. Sind die organischen Bestandtheile in zu grofser Menge in einem Mineralwasser enthalten, so ist das Zerstören derselben durch die Hitze oft schwer; auch können dabei einige unorganische Bestandtheile des Mineralwassers zersetzt werden; namentlich können die

kohlensauren Alkalien einen Theil der Kohlensäure verlieren, welche in Kohlenoxydgas verwandelt worden ist. Diese Kohlensäure ist aber durch Befeuchtung des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak wieder zu ersetzen.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile im Mineralwasser wendet man, wenn man sich eine gröfsere Menge des Wassers verschaffen kann, nicht den Theil an, von welchem man die Menge des Rückstandes bestimmt hat, sondern man dampft eine gröfsere Menge des Wassers, dessen Menge durch die Flasche bestimmt worden ist, in einer Platinschale bis zur Trockniss ab, und erhitzt den trockenen Rückstand bis zum schwächsten Glühen des Bodens der Schale. Das Ganze wird darauf mit Wasser behandelt. Die in Wasser unlöslichen Substanzen werden auf einem gewogenen Filtrum filtrirt und ausgewaschen. Sie bestehen gewöhnlich aus Kieselsäure, aus kohlensauren Erden und Eisenoxyd, welche meistentheils vorher als zweifach-kohlensaure Salze im Wasser aufgelöst waren, und manchmal können sie auch noch Phosphorsäure und auch Fluorverbindungen enthalten. Hatte man nach dem Abdampfen des Wassers den Rückstand zu stark geglüht, so hat in demselben die kohlensaure Magnesia die Kohlensäure gänzlich verloren.

Die Kieselsäure ist in den alkalischen Mineralwassern mit den Alkalien verbunden, aber zum Theil auch, nach Ehrenberg, als Infusionsthierchen mit Kieselpanzern (*Bacillariae* und *Naviculae*) darin enthalten.

Etwas Aehnliches mag selbst hinsichtlich des Eisengehalts der Mineralwasser bisweilen stattfinden, wenn derselbe nicht in ihnen aufgelöst ist, sondern als Ocher einen Absatz bildet. Dieser ist öfters aus Infusionsthierchen gebildet, deren Panzer aus Eisenoxyd mit etwas Kieselsäure besteht (*Gallionella ferruginea* und *aurichalcea Ehrenbergii*)

Die Auflösung der in Wasser löslichen Salze setzt oft bei nochmaligem Abdampfen eine sehr unbedeutende Menge von einer im Wasser nicht löslichen Erde ab. Es ist dies gewöhnlich Talkerde, deren Gewicht man bestimmt, oder die man zu den in Wasser unlöslichen hinzufügt.

Die Flüssigkeit wird darauf mit Essigsäure vorsichtig übersättigt. Bisweilen kann sich noch etwas Kieselsäure ausscheiden, welche den unlöslichen Bestandtheilen hinzugefügt wird. Man fällt darauf durch essigsaure Baryterde die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, deren Gewicht man bestimmt.

(Würde man zur Fällung salpetersaure Baryterde anwenden, so würde das Auswaschen der schwefelsauren Baryterde mit gröfserer Schwierigkeit verknüpft sein). Man erhält dadurch die ganze Menge der Schwefelsäure und nichts davon in den in Wasser unlöslichen Substanzen, wenn, wie in den alkalischen Mineralwassern, unter den auflöslichen Salzen desselben kohlensaures Alkali zugegen ist.

Zu der von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirten Flüssigkeit wird salpetersaures Silberoxyd hinzugefügt, um die Chlorwasserstoffsäure als Chlorsilber zu fällen, dessen Menge bestimmt wird. Es ist anzurathen, vor der Fällung noch etwas freie Salpetersäure hinzuzusetzen, damit mit dem Chlorsilber nicht zugleich etwas schwerlösliches essigsaures Silberoxyd gefällt werde. Das erhaltene Chlorsilber enthält die ganze Menge des Chlors, das sich im Mineralwasser findet. Enthält dasselbe zugleich noch geringe Mengen von Brom- und Jodverbindungen, so ist das Brom und Jod im gefällten Chlorsilber, die davon getrennt werden müssen. (Besser aber verfährt man dann mit einer neuen Menge des Mineralwassers nach der Seite 614 beschriebenen Methode.)

In den löslichen Salzen des Mineralwassers ist die Base der Säuren gewöhnlich Natron. Es kann jedoch in dem Mineralwasser auch Kali und selbst Lithion zugegen sein.

Um diese zu finden, entfernt man zuerst das überschüssige Silberoxyd durch Chlorwasserstoffsäure, und fügt darauf verdünnte Schwefelsäure hinzu, wodurch die überschüssige Baryterde gefällt wird. Das Chlorsilber und die schwefelsaure Baryterde können auf einem gemeinschaftlichen Filtrum gesammelt und ausgewaschen werden.

Man dampft darauf das Ganze in einer Porcellanschale bis zur Trockniss ab; es bleiben dann die Alkalien mit Schwefelsäure verbunden zurück. Man glüht den Rückstand, und verjagt die überschüssige Schwefelsäure mit Hülfe von etwas kohlensaurem Ammoniak.

Man bestimmt das Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Natrons. Dieses kann aber auch Kali, in einigen Fällen auch Lithion enthalten. Daher ist es am besten, die schwefelsauren Salze in Chlormetalle zn verwandeln (S. 15), und in diesen die Alkalien von einander zu scheiden (S. 19).

Hat man nun die Menge des Natrons, so wie die kleinen Mengen des Kali's und des Lithions, ferner die Quantitäten

der Schwefelsäure und des Chlors bestimmt, so berechnet man daraus die Menge des schwefelsauren Natrons und des Chlornatriums; man findet dann die Menge der Kohlensäure oder des kohlensauren Natrons durch den Verlust. Die kleine Menge von Kali kann man als schwefelsaures Kali, und die kleine Menge von Lithion als kohlensaures Lithion berechnen; freilich mit einer gewissen Willkühr, indem man annimmt, dass in gemengten Salzen die stärksten Basen mit den stärksten Säuren verbunden sind.

Um die Menge des kohlensauren Natrons in einem Mineralwasser auf eine andere, mehr sichere Weise zu bestimmen, werden, nach Liebig, aus einer anderen, bestimmten Menge des Mineralwassers durch Abdampfen die unlöslichen Bestandtheile wie zuvor abgeschieden, und sodann die filtrirte Auflösung mit reinem Chlorammonium versetzt, worauf man sie mit Vorsicht abdampft, und den Rückstand bis zur Entfernung der ammoniakalischen Salze glüht. Das Chlorammonium zersetzt beim Erhitzen die kohlensauren Alkalien, und es bleibt eine dem kohlensauren Salze entsprechende Menge von Chlormetall zurück. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung wiederum mit salpetersaurer Silberoxydauflösung gefällt, nachdem man sie vorher mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt hat, so erhält man mehr Chlorsilber als bei der früheren Bestimmung des Chlors. Zieht man letztere Menge Chlorsilber von ersterer ab, so berechnet man nach dem Ueberschuss des Chlorsilbers den Gehalt an kohlensaurem Natron. Ein Atom des Chlorsilbers entspricht einem Atom von kohlensaurem Natron.

Was nun die Untersuchung des unlöslichen Rückstandes betrifft, welcher durch das Abdampfen des Mineralwassers entstanden ist (S. 885), so wird er in Salpetersäure gelöst. Die Auflösung wird im Wasserbade zur Trockniss abgedampft, die eingetrocknete salpetersaure Salzmasse darauf mit Salpetersäure angefeuchtet, und nach einiger Zeit mit Wasser übergossen. Es bleibt die Kieselsäure ungelöst, deren Gewicht man bestimmt.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte salpetersaure Auflösung wird mit metallischem Quecksilber versetzt, und im Wasserbade abgedampft. Man behandelt den trockenen Rückstand auf die S. 527 angegebene Weise, um die Basen von der etwa vorhandenen Phosphorsäure zu trennen, welche sich in Mineralwassern häufiger findet, als man es bisher annahm, und die gewöhnlich übersehen worden ist. Es wird dadurch die Phosphorsäure an

Natron gebunden erhalten; man fällt sie als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Diese kann öfters etwas Arseniksäure enthalten, welche davon getrennt wird (S. 514).

Die Basen, welche von der Phosphorsäure geschieden worden sind, bestehen aus Kalkerde, welche Spuren von Strontianerde enthalten kann, aus Magnesia, aus Eisenoxyd mit geringen Mengen von Mangan und auch bisweilen noch aus Lithion und Natron, welches letztere sich im kohlensauren Zustande mit kohlensaurer Magnesia abgeschieden haben kann, mit derselben ein fast unlösliches Doppelsalz bildend (S. 37). Man trennt die Basen nach Methoden, die im Vorhergehenden oft erörtert worden sind. Wenn man sie durch Glühen von allem Quecksilber geschieden hat, löst man sie in Chlorwasserstoffsäure auf, und behandelt die Auflösung wesentlich so, wie es S. 118 erörtert worden ist. Die Spuren der Strontianerde können von der Kalkerde nur nach der S. 27 angegebenen Methode getrennt werden.

Bei Gegenwart von Fluor und Thonerde im unlöslichen Rückstande wird die Untersuchung verwickelter. Nach Abscheidung der Kieselsäure löst man die Salze in Chlorwasserstoffsäure auf, und fällt das Fluor, die Thonerde, das Eisenoxyd und die Phosphorsäure durch kohlensaure Baryterde (durch kohlensaure Kalkerde würde die Fällung des Fluors allerdings vollständiger geschehen können). Die Fällung wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die aufgelöste Baryterde durch Schwefelsäure entfernt, und so verfahren, wie es S. 679 angegeben ist. Das Fluor und die Phosphorsäure sucht man nach der S. 561 erörterten Methode zu trennen.

Die Untersuchung des alkalischen Mineralwassers kann, besonders wenn dasselbe nicht arm an unorganischen Bestandtheilen ist, aber nur wenige oder keine organischen enthält, und wenn man den durch Abdampfen entstehenden unlöslichen Rückstand nicht für sich untersuchen will, vereinfacht werden, wenn man nach folgender Methode verfährt:

Ein gemessenes Volumen des Mineralwassers wird bis zur Trockniss abgedampft, und der Rückstand mit Essigsäure übersättigt. Das Ungelöste wird abfiltrirt und ausgesüfst. Es besteht aus Kieselsäure, doch muss dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt worden ist, noch genau darauf untersucht werden, ob sie nicht noch andere Bestandtheile enthält, die in der Essigsäure sich nicht aufgelöst haben, namentlich Fluorcalcium, phosphorsaure Kalkerde, phosphorsaure Thonerde und Eisenoxyd u. s. w.

Aus der filtrirten Auflösung scheidet man durch essigsaure Baryterde die Schwefelsäure, und darauf durch salpetersaures Silberoxyd die Chlorwasserstoffsäure. Das überschüssige Silberoxyd entfernt man durch Schwefelwasserstoff und oxydirt nach sorgfaltiger Verjagung des Schwefelwasserstoffs in der filtrirten Auflösung das Eisenoxydul zu Oxyd vermittelst Salpetersäure. Durch Ammoniak fällt man darauf Eisenoxyd und Thonerde, wenn dieselbe in geringer Menge vorhanden sein sollte. (Im Niederschlag wird das Eisenoxyd und die geringe Menge zugleich gefällter Magnesia durch Kalihydrat von der Thonerde getrennt, und das Eisenoxyd von der Magnesia nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure durch bernsteinsaures Alkali oder durch kohlensaure Baryterde geschieden. Alle Niederschläge sind noch auf Phosphorsäure und auf Fluor zu untersuchen.) — Zu der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit setzt man Oxalsäure. Aufser der oxalsauren Kalkerde wird eine gewisse Menge von oxalsaurer Baryterde gefällt werden. Das Auswaschen des Niederschlags hat seine Schwierigkeiten, da die oxalsaure Baryterde nur schwerlöslich ist. Man glüht dann den Niederschlag, löst die kohlensauren Salze auf und trennt die Kalkerde von der Baryterde durch Schwefelsäure. — Die von den oxalsauren Erden geschiedene Auflösung wird abgedampft und geglüht. Nach dem Glühen wird die Magnesia von den kohlensauren Alkalien durch Wasser geschieden.

Dieser Gang der Untersuchung kann aber noch bei weitem mehr vereinfacht werden, wenn man nicht Mangel an Material zur Untersuchung hat, und nicht alle Bestandtheile in einer und derselben Menge des Mineralwassers zu bestimmen braucht.

Man benutzt nämlich eine gewogene Menge oder vielmehr ein abgemessenes Volumen des Mineralwassers nur zur Bestimmung der Schwefelsäure und des Chlors; oder man fällt in einer Menge des Wassers nach Ansäuerung mit Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbaryum die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, und in einer anderen nach Ansäuerung mit Salpetersäure durch salpetersaures Silberoxyd das Chlor als Chlorsilber.

Eine zweite oder vielmehr dritte Menge benutzt man zur Bestimmung der basischen Bestandtheile. Man säuert mit Essigsäure an, fällt durch Ammoniak Eisenoxyd (nebst Thonerde) und kleine Mengen von Magnesia (und von Mangan), darauf durch Oxalsäure die Kalkerde, und setzt zu der filtrirten Flüssigkeit Schwe-

felsäure, dampft bis zur Trockniss ab, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure und die ammoniakalischen Salze durch gelindes Glühen, löst das Ganze in Wasser auf, fällt aus der Auflösung die Schwefelsäure durch essigsaure Baryterde, dampft die von der schwefelsauren Baryterde getrennte Flüssigkeit bis zur Trockniss ab, glüht den trockenen Rückstand, und löst aus ihm die Alkalien durch Wasser auf, und aus dem Ungelösten die Magnesia durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und trennt sie durch Schwefelsäure von der zugleich gelösten Baryterde.

Zur Bestimmung von einzelnen seltenen Bestandtheilen des Mineralwassers, die in so kleinen Mengen darin enthalten sind, dass man lange Zeit ihre Gegenwart in denselben übersehen hat, thut man wohl neue Mengen des Wassers anzuwenden. Kann man über eine bedeutende Quantität des Wassers verfügen, so muss man nie unterlassen, dieselbe zuerst mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, nachdem man es schwach mit etwas Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat. Es fallen häufig dadurch kleine Mengen von Metalloxyden als Schwefelmetalle, deren Auffindung bei der ferneren Untersuchung unmöglich sein würde. Es ist schon S. 406 erwähnt worden, dass in vielen Mineralwassern sich Arsenik findet, freilich besonders in den ochrigen Niederschlägen, doch können auch sehr kleine Mengen von Arsenik als Arseniksäure im Mineralwasser aufgelöst sein. Um diese durch Schwefelwasserstoff gut fällbar zu machen, muss das angesäuerte Wasser mit schweflichter Säure behandelt werden.

Die seltenen Bestandtheile finden sich besonders in den Absätzen, welche durch den Einfluss der Luft auf die Mineralwasser gebildet werden. Kann man sich bedeutende Mengen derselben verschaffen und untersucht man diese genau qualitativ und quantitativ, so kann man auch, wenigstens sehr annähernd, diese seltenen Bestandtheile aus dem Mineralwasser selbst bestimmen, wenn sie auch in so kleiner Quantität darin enthalten sind, dass man ihre Gegenwart im aufgelösten Zustande im Wasser nicht mit Sicherheit finden kann; denn man braucht nur die Menge des unlöslichen Absatzes in einem gewissen Volumen des Mineralwassers zu bestimmen, um daraus die Menge des Wassers zu berechnen, welche zur Bildung des natürlichen Absatzes nöthig war. Auf diese Weise hat Berzelius bei der Untersuchung des Carlsbader Wassers durch die Analyse der sogenannten Sprudelsteine, oder der Niederschläge, welche beim Entweichen von Kohlensäure sich bilden, nicht nur die Gegen-

wart von Strontianerde, von Thonerde, von Manganoxydul, von Phosphorsäure und von Fluor in dem Wasser dargethan, welche er bei der Analyse des Wassers nicht gefunden hatte, sondern er hat auch ihre Quantitäten annähernd bestimmen können, nachdem er sich überzeugt hatte, dass diese Absätze hinsichtlich der Zusammensetzung mit denen übereinstimmen, die beim Mineralwasser beim Abdampfen sich ausscheiden.

In den ochrigen Niederschlägen finden sich aufser Arsenik häufig mehrere Metalle, wie dies S. 406 erörtert ist, wo auch angegeben wurde, wie dieselben quantitativ zu bestimmen sind.

Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Mineralwassers. — Es ist gewöhnlich nur Kohlensäuregas, dessen Volumen in Mineralwassern bestimmt werden muss; dasselbe kann mit unbedeutenden Mengen von Sauerstoffgas und von Stickstoffgas gemengt sein. Von dem Gehalt der Mineralwasser an Schwefelwasserstoffgas wird erst später die Rede sein.

Das Volumen des im Mineralwasser aufgelösten Kohlensäuregases mit Genauigkeit zu bestimmen, ist oft schwer. Die Mineralwasser, welche sehr reich daran sind, enthalten die kohlensauren Alkalien und Erden als zweifach-kohlensaure Salze aufgelöst, und dann noch öfters so viel freie Kohlensäure, als das salzhaltige Wasser bei der Temperatur, welche demselben eigenthümlich ist, und bei dem Druck, den die über dem Wasser befindliche Kohlensäure ausübt, aufzulösen vermag. Gewöhnlich bestimmte man bisher das aufgelöste Kohlensäuregas dem Volumen nach auf die Weise, dass man aus einer bestimmten Menge des Mineralwassers die gasförmigen Bestandtheile durchs Kochen austrieb. Wenn nun auch hierdurch die blofs im Wasser aufgelöste Kohlensäure aus dem Wasser ausgetrieben werden kann, so entbindet sich doch zu gleicher Zeit Kohlensäuregas aus den aufgelösten zweifach-kohlensauren Salzen. Die zweifach-kohlensauren Erden verlieren die Hälfte der Kohlensäure, indem sie sich in unlösliche einfach-kohlensaure Salze verwandeln; die Menge von Kohlensäure hingegen, welche aus den zweifach-kohlensauren Alkalien entweicht, kann nicht bestimmt werden, weil die Auflösungen derselben, nach der Dauer des Kochens und dem Drucke der Wasser- oder Quecksilbersäule, den das entweichende Gas zu überwinden hat, mehr oder weniger Kohlensäure verlieren.

Die aus einem Mineralwasser durch längeres Kochen entbundene Kohlensäure führte man gewöhnlich bei den Analysen

der Mineralwasser unter dem Namen der freien und halbgebundenen Kohlensäure an. Dieser Ausdruck hat, wie sich aus dem so eben Gesagten ergiebt, etwas sehr Unbestimmtes.

Da es von keinem Werthe ist, die Menge der Kohlensäure gasförmig zu bestimmen, welche durchs Kochen aus dem Mineralwasser ausgetrieben werden kann, indem das Volumen desselben bei mehreren Versuchen nie dasselbe ist, so ist es am besten, die ganze Menge der aufgelösten Kohlensäure durch Fällung, vermittelst einer Auflösung von Chlorcalcium oder von Chlorbaryum, zu bestimmen. Von diesen beiden Salzen hat aber, wie dies S. 811 erörtert ist, das Chlorbaryum so bedeutende Vorzüge vor dem Chlorcalcium, dass man sich desselben allein nur bedienen muss.

Man versetzt zu diesem Zweck ein bestimmtes Volumen des Mineralwassers mit kohlensäurefreiem Ammoniak, und fügt darauf Chlorbaryumauflösung in hinreichender Menge hinzu, worauf man die Flasche fest gegen den Zutritt der atmosphärischen Luft verschliefst und nach dem Umschütteln sie mehrere Stunden ruhig stehen lässt. Der Niederschlag enthält die ganze Menge der Kohlensäure an Baryterde gebunden, ferner die ganze Menge der in dem Mineralwasser enthaltenen Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde, so wie auch die Substanzen des Mineralwassers, welche sich durch Abdampfen desselben als unlösliche Bestandtheile ausscheiden. Nachdem der Niederschlag sich vollkommen abgesetzt hat, wird die überstehende Flüssigkeit von demselben durch ein Filtrum abgegossen, der Niederschlag mit heifsem Wasser übergossen, und nach Verstopfung der Flasche das Ganze ruhig hingestellt, bis der Niederschlag sich wieder vollständig gesenkt hat, worauf diese Operation noch einige Male wiederholt wird. Endlich bringt man den Niederschlag aufs Filtrum, und süfst ihn so lange mit heifsem Wasser aus, bis etwas von der filtrirten Flüssigkeit, mit etwas Salpetersäure versetzt, eine salpetersaure Silberoxydauflösung nicht mehr trübt. Während des Flitrirens der Flüssigkeiten muss der Zutritt der atmosphärischen Luft abgehalten werden.

In diesem Niederschlage wird die Menge der in dem Mineralwasser enthaltenen Kohlensäure nach zwei Methoden gefunden.

Entweder wird der Niederschlag nach dem Trocknen schwach geglüht und seinem Gewichte nach bestimmt. Von dem Gewichte desselben zieht man dann die Menge der unlöslichen Bestandtheile

ab, die sich beim Abdampfen eines gleichen oder proportionalen Volumens des Mineralwassers absetzen, nachdem diese geglüht worden sind; ferner auch die Menge der schwefelsauren Baryterde, welche die im Mineralwasser enthaltene Schwefelsäure bildet. Der Rest ist kohlensaure Baryterde, aus welcher man den Gehalt an Kohlensäure genau berechnen kann.

Oder man trocknet den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum, bringt ihn ohne dasselbe in einen Apparat, wie er S. 809 abgebildet ist, und bestimmt die Menge der Kohlensäure. Diese ist aber dieselbe, welche im Mineralwasser enthalten ist. Die geringe Menge des am Filtrum Haftenden wird dem Gewichte nach bestimmt, und darin die Kohlensäure berechnet.

Man kann auch den noch feuchten Niederschlag über Quecksilber durch eine Säure zersetzen und das Volumen der ausgetriebenen Kohlensäure bestimmen (S. 800).

Wendet man Chlorcalciumauflösung zur Fällung der Kohlensäure statt der Chlorbaryumauflösung an, so hat man noch mit anderen Unannehmlichkeiten zu kämpfen, als die, welche S. 811 angegeben sind. Durch eine Chlorcalciumauflösung wird nämlich nicht der ganze Schwefelsäuregehalt als schwefelsaure Kalkerde gefällt; es ist daher nöthig, die Menge der schwefelsauren Kalkerde im Niederschlage noch durch einen besonderen Versuch zu bestimmen.

Etwas verwickelter wird die Untersuchung, wenn in dem Mineralwasser noch phosphorsaures Alkali enthalten ist, denn dann enthält der Niederschlag noch phosphorsaure Baryterde. Man untersucht alsdann den Niederschlag nach der S. 811 erörterten Methode.

Das Schwierigste bei dieser Untersuchung ist die Art, wie man ein Volumen eines sehr an Kohlensäure reichen Mineralwassers bestimmen soll, ohne etwas von dem während der Bestimmung entweichenden Kohlensäuregase zu verlieren. Denn so wie das Wasser in Berührung mit atmosphärischer Luft kommt, treibt diese, indem sie sich mit dem Wasser verbindet, eine äufserst bedeutende Menge von Kohlensäure aus. Wenn man daher auf die gewöhnliche Weise das Mineralwasser zur Bestimmung des Volumens in die Flasche bringt (S. 883), so hat man einen beträchtlichen Verlust an Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird daher am zweckmäfsigsten an der Quelle selbst vorgenommen. Die Bestimmung

des Volumens des Wassers zu diesem Versuche kann, nach Liebig, auf folgende Weise geschehen:

Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volumen einer Mischung von Chlorbaryumauflösung und Ammoniak, und befestigt in der Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beiden Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere 4 Zoll oberhalb des Korkes hervorsteht. Es ist nothwendig, dass die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind als der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht, von dem Korke an gerechnet, zwei Zoll, die andere einen Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fliefst durch die kürzere äufsere Röhre das Wasser ein, und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, dass das Einfliefsen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der inneren kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äufseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren ins Gleichgewicht stellen. Dies kann mit Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längeren Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn man von aufsen an dem Halse der gefüllten Flasche vermittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit bemerkt, und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmisst. Von dem erhaltenen Volumen zieht man das der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumauflösung ab, welches vorher in die Flasche gebracht worden ist.

Dieser einfache Apparat gewährt, nach Wöhler, noch den grofsen Vortheil, dass man die Bestimmung der Kohlensäure in bedeutender Tiefe einer Quelle, selbst auf dem Grunde von Schächten von 30 und mehr Fufs Wasserhöhe vornehmen kann. In diesem Falle hat man nur etwas enge Röhren auf die Flaschen zu setzen, und die Mündung der zweiten, länger hervorragenden Röhre, die zum Ausfliefsen der Luft dient, ziemlich stark zu verengen. Die Gröfse des Abstandes zwischen ihrer Mündung und der Mündung der Einflussröhre, also die Länge der Ausflussröhre, bedingt, aus leicht einzusehenden Gründen, die

Tiefe, bis zu welcher die Flasche unter Wasser gesenkt werden kann, ohne dass unterwegs Wasser einfliefst und Luft ausströmt. Je geringer dieser Abstand ist, um so tiefer kann die Flasche eingesenkt werden und umgekehrt. Nachdem man die mit einem Gewichte beschwerte Flasche mit der abgemessenen Fällungsflüssigkeit an einer Schnur auf den Grund der Quelle gesenkt hat, bleibt sie eine Weile stehen, ohne dass Luft ausströmt; unterdessen aber fliefst unter der höheren Wassersäule Wasser ein, und erst nachdem dadurch die Luft bis zu einem gewissen Grade zusammengedrängt ist, fängt sie plötzlich an auszuströmen, und in unendlich vielen Blasen in der Quelle aufzusteigen.

Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens kann man auch das folgende anwenden: Man nimmt einen Stechheber von Glas, oder eine weite, etwa ein Pfund Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder u. s. w. mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen, an welche Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll lang und $1/4$ Zoll weit, die andere 6 bis 8 Zoll lang und etwas enger ist. Man taucht diese Vorrichtung in die Mineralquelle hinein, die eine Oeffnung nach unten, die andere nach oben senkrecht gerichtet. Sobald die obere Oeffnung unterhalb des Spiegels des Wassers gekommen ist, schliefst man diese Oeffnung mit dem Daumen, und die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber genommen hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem Korke, durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteckt ist. Dies muss geschehen, ohne den Apparat aus dem Wasser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann man die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dass Wasser heraustritt, selbst wenn die Oeffnung der engen Röhre offen gelassen wird.

Man hat nun das bestimmte Volumen des Mineralwassers mit der mit Ammoniak versetzten Chlorbaryumauflösung zusammen zu bringen; zu diesem Zwecke giefst man von dieser Flüssigkeit die zur Zersetzung nothwendige Menge in eine weite Flasche, welche nur so hoch ist, dass die enge Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers einige Linien tief in die Flüssigkeit hineintaucht. Indem man den Daumen an der oberen Oeffnung des Stechhebers hinwegnimmt, fliefst das Mineralwasser in die Flasche hinein und mischt sich mit der Chlorbaryumflüssigkeit. Den Heber schwenkt man mit destillirtem Wasser aus, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befind-

lichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man durch Ausmessen des Hebers.

Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmals wiederholen, und in der Flasche mithin ein dreifaches, vierfaches Volumen mit Chlorbaryumauflösung zusammenbringen.

Die Flasche, worin die Mischung des Mineralwassers mit Chlorbaryumauflösung enthalten ist, wird verschlossen, bis der Niederschlag sich gesenkt hat, und dann verfahren, wie oben angeführt worden ist.

Analyse der Mineralwasser, welche geringe Mengen kohlensaurer Alkalien, und die Erdarten weniger als kohlensaure, sondern gröfstentheils als leichtauflösliche Salze enthalten (Salinische Mineralwasser). — Diese enthalten weniger freie Kohlensäure und andere flüchtige Bestandtheile, deren Menge auszumitteln von Wichtigkeit wäre. Man bedient sich zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Wassers, und um bestimmte Mengen davon schnell mit Genauigkeit abmessen zu können, derselben Flaschen, von denen oben, S. 883, die Rede war.

Der Gang der Analyse kann auch bei der Analyse dieser Mineralwasser dem oben beschriebenen ähnlich sein. Häufig aber pflegt man, vermittelst Alkohols, die leicht auflöslichen Salze von den schwer auflöslichen und in Alkohol unauflöslichen zu trennen; eine Methode, die aus später anzuführenden Gründen nicht zu empfehlen ist.

Will man die Menge der festen Bestandtheile im Ganzen bestimmen, so dampft man mit derselben Vorsicht, wie es oben, S. 884, angegeben worden ist, eine bestimmte Menge des Mineralwassers bis zur Trockniss ab.

Hierbei wird, wenn Chlormagnesium in bedeutender Menge in dem Wasser enthalten ist, dasselbe unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure theilweise zersetzt. Wenn man die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile bestimmen will, wird in diesem Falle der trockene Rückstand beim Zutritt der Luft bis zur dunklen Rothglühhitze erhitzt, bis dass der Extractivstoff des Wassers zerstört ist. Ist die Menge desselben bedeutend, so ist dies etwas schwer. Da gewöhnlich die ganze Menge der Talkerde im Mineralwasser als Chlormagnesium enthalten ist, so berechnet man, wie vielem Chlormagnesium die im unlöslichen Rückstande gebliebene Talkerde entspricht, und vermehrt danach das

Gewicht der feuerbeständigen Bestandtheile. Hierbei wird aber jeder Fehler bei der Bestimmung der Talkerde auf das Chlor übergetragen, und es ist nicht möglich, mit sehr grofser Genauigkeit die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile im Wasser zu finden, zumal da die durch Erhitzung des Chlormagnesiums abgeschiedene Talkerde nicht reine Talkerde ist, sondern Chlor enthalten kann.

Wenn Thonerdesalze in dem Mineralwasser enthalten sind, so verlieren auch diese einen Theil ihrer Säure und werden im Wasser unlöslich.

Man findet indessen die Menge der festen Bestandtheile, nach Mohr, auf die Weise genau, dass man während des Abdampfens des Wassers eine gewogene Menge von geschmolzenem kohlensauren Natron zum Wasser hinzufügt. Indem sich dasselbe nämlich auflöst, fällt es die Kalkerde und Talkerde im kohlensauren Zustande; das Wasser erhält dadurch die Zusammensetzung eines alkalischen Mineralwassers, und kann nach derselben Methode wie dieses analysirt werden. Die Menge des hinzugesetzten kohlensauren Natrons muss hinreichend sein, um das Chlormagnesium und Chlorcalcium vollständig zu zersetzen. Die eingetrocknete und geglühte Masse giebt, nach Abzug des hinzugesetzten kohlensauren Natrons, die Menge der feuerbeständigen Bestandtheile des Wassers. Es muss hierbei berücksichtigt werden, dass beim Glühen der trockenen Masse die entstandene kohlensaure Talkerde durchs Glühen alle Kohlensäure verloren hat. Enthalten die salinischen Wasser kohlensaure Erden und Eisenoxydul aufgelöst, so darf der Zusatz des kohlensauren Natrons erst nach Abscheidung derselben stattfinden, wenn man sie allein bestimmen will. Beabsichtigt man dieses hierbei nicht, so dampft man nach dem Zusatze des kohlensauren Natrons sogleich alles zur Trockniss ab.

Statt dieser Methode kann man auch, nach Liebig, um die Menge der festen Bestandtheile zu bestimmen, zum Wasser etwas Chlorammonium setzen; man dampft darauf vorsichtig bis zur Trockniss ab, und erhitzt die trockene Masse bis zum Glühen und Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird gewogen. Der Zusatz von Chlorammonium verhindert die Zersetzung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glühen. Enthält das salinische Mineralwasser gar keine kohlensauren Salze, so giebt das Gewicht der geglühten Masse die richtige Menge der festen Bestandtheile in dem Wasser an; waren aber kohlensaure Salze

darin enthalten, so sind diese in Chlormetalle verwandelt worden. Man erfährt dann die Menge der Chlormetalle, wenn man nach Abdampfen des Wassers beinahe bis zur Trockniss die unlöslichen kohlensauren Erden abfiltrirt, darauf die Auflösung auf die angeführte Art mit Chlorammonium versetzt und abdampft, und die trockene Masse glüht. Von dem Gewicht derselben muss man das der schwefelsauren Salze abziehen, das man erhält, wenn man aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure das des schwefelsauren Natrons und der schwefelsauren Kalkerde berechnet, wenn letztere zugegen war.

Bei solchen salinischen Mineralwassern, welche nicht sehr reich an Chlormetallen sind, kann man nun die Analyse gerade so fortsetzen, wie dies bei den alkalischen Wassern angegeben ist. Bisweilen enthalten dieselben aber so viele Chlormetalle, dass die Bestimmung des Chlors mit einer besonderen Menge des Wassers vorgenommen werden muss, weil man durch die Quantität des Wassers, welche nothwendig ist, um die in kleiner Menge vorkommenden Substanzen zu bestimmen, einen zu grofsen Niederschlag von Chlorsilber bei der Bestimmung des Chlors erhalten würde.

Die Methode, deren man sich sonst fast allgemein bedient hat, und häufig noch bedient, um in den feuerbeständigen Bestandtheilen des salinischen Wassers durch Alkohol die leicht auflöslichen Salze von den schwer auflöslichen und in Alkohol unauflöslichen zu trennen, ist nicht zu empfehlen. Nach dieser behandelt man das (ohne Zusatz von kohlensaurem Natron oder von Chlorammonium) abgedampfte Mineralwasser mit Alkohol von 0,833 specif. Gew., wodurch alle Chlormetalle (und auch die salpetersauren Salze, wenn diese vorhanden sind), aufgelöst werden. Die alkoholische Lösung wird abgedampft, und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei öfters eine harzige organische Materie ungelöst zurückbleibt. Man dampft die wässerige Lösung wiederum zur Trockniss ab und behandelt die trockene Masse nun mit ganz wasserfreiem Alkohol, welcher Chlornatrium und auch Chlorkalium, wenn dieses vorhanden sein sollte, ungelöst zurücklässt, und die Chlorverbindungen des Calciums und des Magnesiums (und auch etwa vorhandene salpetersaure Erdsalze) auflöst, welche man nach Verdampfung des Alkohols nach bekannten Methoden bestimmt. (Die etwa vorhandenen salpetersauren Erdsalze können von den Chlorverbindungen nach der S. 849 erörterten Methode vermittelst phosphorsauren Sil-

beroxyds geschieden werden). — Der Alkohol von 0,833 specif. Gew. hat die schwefelsauren Salze der Alkalien, der Kalkerde und der Magnesia ungelöst zurückgelassen.

Die Untersuchung der salinischen Mineralwasser vermittelst Alkohol bietet sehr grofse Schwierigkeiten dar, und giebt dennoch nicht genaue Resultate. Die schwefelsauren Alkalien und die schwefelsaure Magnesia sind in einem Alkohol von 0,833 specif. Gew. nicht vollkommen unlöslich, und eben so ist die Trennung der alkalischen Chlormetalle von den Chlorverbindungen der Metalle der Erden vermittelst wasserfreien Alkohols durchaus keine genaue.

Man hat indessen früher diese Methode der Analyse deshalb befolgen zu müssen geglaubt, weil man durch sie unmittelbar die Ueberzeugung erlangen wollte, welche Salze in dem Mineralwasser wirklich enthalten sind, und man gab deshalb die Bestandtheile des Wassers so an, wie man sie bei den Analysen, die gewöhnlich vermittelst Alkohols ausgeführt wurden, gefunden hatte. Aber dies ist eben der Grund, dass bei den verschiedenen Analysen eines und desselben Wassers, von verschiedenen Chemikern angestellt, die Bestandtheile sehr verschieden angegeben werden.

Murray hat zuerst die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass bei den Untersuchungen der Mineralwasser die Bestandtheile in einem ganz anderen Verhältnisse verbunden angegeben werden, als sie sich im Wasser selbst finden müssen. Aber über die Art und Weise, wie zwei oder mehrere Salze, die nach ihrer Auflösung in Wasser keine unlöslichen oder schwerlöslichen Niederschläge geben, oder die gasförmige Producte entwickeln, in dem Wasser enthalten sind, können wir durch Versuche keine richtigen Vorstellungen erhalten. Berthollet hat schon vor sehr langer Zeit bei seinen Untersuchungen über die Wirkungen der chemischen Masse in Verbindung mit den Verwandtschaftsgraden scharfsinnig gezeigt, dass bei der Auflösung von mehreren Salzen in Wasser, auch wenn man solche angewandt hat, die nach der in früheren Zeiten angenommenen Verwandtschaftsordnung sich nicht gegenseitig zersetzen, dennoch eine Zerlegung auf die Weise geschehen muss, dass jede Säure sich mit einem Theile einer jeden Base vereinigt, und dass daher Verbindungen zwischen allen gegenwärtigen Stoffen stattfinden.

Es ist für jetzt am zweckmäfsigsten, bei Untersuchungen von Mineralwassern die Salze so aufzuführen, wie sie durch eine

allmälige Abdampfung des Wassers bei der gewöhnlichen oder bei einer sehr wenig erhöhten Temperatur durch Krystallisation sich ausscheiden. Das Salz, welches am wenigsten löslich ist, scheidet sich dann am ersten aus. Aus den salinischen Wassern krystallisirt durch allmälige Verdampfung im Sommer zuerst schwefelsaure Kalkerde, dann Chlornatrium, endlich schwefelsaure Talkerde, theils mehr oder minder rein, theils mit Chlornatrium gemengt, aus, und Chlormagnesium, als das auflöslichste der Salze, bleibt in der Mutterlauge. Es zeigt sich durch freiwillige Abdampfung nur dann schwefelsaures Natron, wenn Schwefelsäure und Natron im Ueberschuss gegen Talkerde und Chlor vorhanden sind und dann bildet es gewöhnlich Doppelsalze mit der schwefelsauren Magnesia. Man braucht daher nicht nach Murray anzunehmen, dass im Meerwasser schwefelsaures Natron neben Chlorcalcium und Chlormagnesium vorkomme, da diese Salze sich selbst in nicht sehr verdünnten Auflösungen gegenseitig zersetzen. — Dass aus dem Meerwasser durch Abdampfen bei gewöhnlicher Temperatur mehr schwefelsaure Kalkerde erhalten werden kann, als man bis jetzt annahm, hat v. Bonsdorf gezeigt.

Bei den verschiedenen Temperaturen ändern sich freilich die Verbindungen in den Salzauflösungen zum Theil auf merkwürdige Weise, aber immer doch fast nur aus dem Grunde, weil bei verschiedenen Temperaturen die Salze nicht gleichförmig auflöslich sind. In dieser Hinsicht verhält sich besonders eine Mischung von Chlornatrium und schwefelsaurer Talkerde, welche in fast allen salinischen Wassern sich vorfindet, auffallend. Wenn beide in einer hinreichenden Menge Wasser aufgelöst sind, und bei der gewöhnlichen Temperatur, wenigstens im Sommer, Wasser aus der Auflösung verdunstet, so krystallisirt schwefelsaure Talkerde und Kochsalz aus, und zwar, wenn viel Chlornatrium mit wenig schwefelsaurer Talkerde verbunden ist, zuerst ein Theil Chlornatrium, dann schwefelsaure Talkerde, während noch Chlornatrium aufgelöst bleibt, weil bei der Sommerwärme schwefelsaure Talkerde nur unbedeutend schwerer löslich ist als Chlornatrium. Wird die Temperatur bis zum Nullpunkt erniedrigt, oder über 50° C. erhöht, so scheidet sich in beiden Fällen schwefelsaures Natron aus, und es bildet sich Chlormagnesium, weil bei der Frostkälte das schwefelsaure Natron von den vier Salzen, die möglicher Weise in der Auflösung enthalten sein können (Chlornatrium, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaures

Natron und Chlormagnesium), das schwefelsaure Natron das schwerlöslichste ist, und bei einer Temperatur über 50° C. sich dasselbe als wasserfreies Salz absondert. Man hat also Recht, bei der gewöhnlichen Temperatur schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium als neben einander existirend anzunehmen.

Bei der Untersuchung des Meerwassers, nach der früher allgemein gebräuchlichen Methode, das Wasser abzudampfen und den Rückstand mit Alkohol zu behandeln, haben einige Chemiker schwefelsaures Natron im Meerwasser aus dem Grunde angegeben, weil sie dasselbe unter den im Alhohol unauflöslichen schwefelsauren Salzen fanden, während die meisten dasselbe nicht daraus scheiden konnten. Lavoisier bei seiner Analyse des Meerwassers von Dieppe, so wie Lichtenberg bei der des Ostseewassers, gaben schwefelsaures Natron, Chlormagnesium, schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium gemeinschaftlich an, weil sie diese Salze unmittelbar erhielten, während Vogel in verschiedenen Meerwassern, so wie Link und Pfaff im Ostseewasser, bei einem ähnlichen Gange der Analyse, kein schwefelsaures Natron auffinden konnten.

Den Grund dieser Abweichungen findet v. Grotthufs darin, dass schwefelsaure Talkerde und Chlornatrium, mit Alkohol gekocht, sich nach und nach in Chlormagnesium und in schwefelsaures Natron zersetzen. Diese Zersetzung findet allerdings Statt; sie ist indessen sehr gering und erfordert ein stärkeres und anhaltenderes Sieden mit Alkohol, was wohl schwerlich bei den Analysen stattfand Der Hauptgrund des Auffindens des schwefelsauren Natrons im Meerwasser mag wohl unstreitig der sein, dass beim Abdampfen desselben eine starke, vielleicht bis zum Sieden gehende Hitze angewandt wurde. Aus demselben Grunde enthält auch der sogenannte Pfannenstein der Salzsoolen, der sich beim Sieden derselben absetzt, vorzüglich schwefelsaures Natron. Die Chemiker, welche bei einer Temperatur, die 50° nicht übersteigt, Meerwasser abdampften, konnten kein schwefelsaures Natron erhalten.

Hat man bei der qualitativen Untersuchung eines Mineralwassers, oder vielmehr eines Brunnenwassers, Salpetersäure in demselben gefunden, so ist die quantitative Bestimmung derselben, besonders wegen der Anwesenheit von Chlormetallen, schwer.

Wenn man in den Salzen des Wassers die Basen, so wie den Gehalt an Schwefelsäure und an Chlor bestimmt und be-

rechnet hat, wie viel diese an Basen aufnehmen, um neutrale Salze zu bilden, so kann man die Menge der Salpetersäure auf die Weise finden, dass man annimmt, der Ueberschuss der Basen sei an Salpetersäure gebunden. Will man aber die Mengen derselben unmittelbar bestimmen, so muss man aus einer Auflösung der Salze den Chlorgehalt durch eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd fällen, nach Abscheidung des Chlorsilbers die Flüssigkeit behutsam abdampfen, und die concentrirte Auflösung mit Schwefelsäure auf die Weise behandeln, wie es S. 845 angegeben ist.

Hat man den abgedampften Rückstand des Wassers mit Alkohol behandelt, so sind gewöhnlich die salpetersauren Salze des Wassers von demselben aufgelöst worden. Enthält indessen das Wasser Alkali, so ist das salpetersaure Alkali in dem vom wasserfreien Alkohol nicht gelösten Rückstand enthalten.

Die alkalischen Erdsalze, welche aufgelöst sind, kann man von den ebenfalls aufgelösten Chlorverbindungen der Erdmetalle durch phosphorsaures Silberoxyd trennen (S. 849). Aber es würde auch möglich sein, den ganzen Gehalt von Salpetersäure im abgedampften Rückstand bei Gegenwart von Chlormetallen nach der S. 846 beschriebenen Methode vermittelst metallischen Kupferblechs zu ermitteln.

Analyse der schwefelhaltigen Mineralwasser. — Bei der Analyse der Mineralwasser, welche freies Schwefelwasserstoffgas oder ein auflösliches (alkalisches) Schwefelmetall enthalten, welches mit Schwefelwasserstoffgas ein wasserstoffschwefliges Schwefelsalz bildet (hepatische Mineralwasser), bestimmt man zuerst die Menge des Schwefels, die sowohl im Schwefelwasserstoff, als auch im Schwefelmetall enthalten ist. Dies geschieht dadurch, dass man zu einer bestimmten Menge des Mineralwassers eine Auflösung eines Metalloxyds setzt, welches ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Man wählt dazu entweder eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, von essigsaurem Bleioxyd, oder von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Bestimmt man die Menge des Schwefels in dem Mineralwasser durch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so muss zu letzterer ein Ueberschuss von Ammoniak gesetzt werden, welcher es verhindert, dass mit dem Schwefelsilber nicht auch Chlorsilber niederfällt, sondern, bei Anwesenheit von Jodverbindungen, nur Jodsilber. Nachdem sich das Schwefelsilber gut abgesetzt hat, kann es auf einem gewogenen Filtrum gesammelt

und seiner Menge nach bestimmt werden, woraus man die Menge des Schwefels im Mineralwasser berechnet. — Wenn aber durch Ammoniak selbst ein Niederschlag in dem Mineralwasser entsteht, so kann man entweder den durch Silberoxydlösung und Ammoniak entstandenen Niederschlag nach dem Auswaschen mit starker Salpetersäure so lange behandeln, bis das Schwefelsilber vollständig oxydirt ist, worauf man in der Lösung die Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz fällt, — oder man fügt vor dem Zusetzen des salpetersauren Silberoxyds zu dem Mineralwasser Ammoniak, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, und fällt dann erst vermittelst der Silberoxydauflösung das Schwefelsilber. Ersteres Verfahren ist vorzuziehen.

Wendet man zur Bestimmung des Schwefels eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd an, zu welcher man freie Essigsäure gesetzt hat, so wird neben dem Schwefelblei auch schwefelsaures Bleioxyd und auch vielleicht Chlorblei gefällt. — Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd angewandt, so wird zwar aufser Schwefelkupfer nichts gefällt, wenn man die Kupferoxydauflösung mit einer freien Säure versetzt hat; da aber das Schwefelkupfer beim Filtriren sich leicht etwas oxydirt, so kann man die Menge desselben nicht so genau bestimmen, wie die des Schwefelsilbers, weshalb wohl die salpetersaure Silberoxydauflösung zur Bestimmung des Schwefels im Mineralwasser den Vorzug verdient. Man kann indessen besser noch statt dieser oder einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd sich einer Auflösung von Kupferchlorid bedienen. Das dadurch erhaltene Schwefelkupfer wird durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und in der Auflösung die Schwefelsäure durch die Auflösung eines Baryterdesalzes bestimmt.

Wenn man in einem bestimmten Theile des Mineralwassers auf diese Weise die Schwefelmenge bestimmt hat, so bestimmt man in einem anderen Theile desselben die feuerbeständigen Bestandtheile, und untersucht diese nach den oben beschriebenen Methoden. Während des Eindampfens zersetzt sich aber das im Mineralwasser enthaltene auflösliche Schwefelmetall, worauf Rücksicht genommen werden muss.

Die Mineralwasser, welche kohlensaure Alkalien enthalten, enthalten kein freies Schwefelwasserstoffgas, sondern ein auflösliches Schwefelmetall. Enthalten aber die Mineralwasser zweifach-kohlensaure Alkalien, freie Kohlensäure und ein auflösliches Schwefelmetall, so wird aus ihnen, durch Erhitzung in ei-

ner Retorte, neben Kohlensäuregas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Mit den Mineralquellen, welche viel freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas enthalten, strömt gewöhnlich ein Gas hervor, dessen Menge oft so bedeutend ist, dass das Wasser fortwährend zu kochen scheint. Man untersucht dasselbe auf die Weise, dass man es an der Quelle in einer graduirten Glasröhre auffängt. Man füllt diese zu diesem Zweck zuerst mit dem Wasser der Quelle und taucht die Mündung der Glasröhre unter die Oberfläche des Wassers, fängt die entweichenden Gasblasen darin auf, verschliefst, nachdem die Glasröhre sich mit dem Gase gefüllt hat, dieselbe mit dem Finger, und öffnet sie unter Quecksilber. Man lässt darauf das Schwefelwasserstoffgas und das Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren, und untersucht dann den nicht absorbirten Gasrückstand, welcher viel Stickstoffgas enthält.

Ist in diesem Gasgemenge der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas so aufserordentlich gering, dass das Volumen desselben durch Absorption nicht mit Genauigkeit sicher bestimmt werden kann, so füllt man eine grofse Flasche, deren Inhalt man kennt, auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemenge an, verschliefst dann die Mündung der Flasche mit dem Finger, oder mit einem gut eingeriebenen Glasstöpsel, und öffnet sie unter einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, oder von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Essigsäure gesetzt worden ist. Nach einiger Zeit, wenn eine Abkühlung des Gases statt gefunden hat, (denn da es gewöhnlich aus warmen Quellen entwickelt wird, so hat es zuerst eine höhere Temperatur) tritt so viel von der Metalloxydauflösung in die Flasche, als zur Absorption der geringen Menge des Schwefelwasserstoffgases nothwendig ist. Man verschliefst darauf die Mündung der Flasche, schüttelt dieselbe mit der Auflösung, und bestimmt dann die Menge des entstandenen Schwefelsilbers oder des Schwefelbleies, aus welchem man das Volumen des Schwefelwasserstoffgases berechnet.

In einigen Mineralwassern, welche ein alkalisches auflösliches Schwefelmetall enthalten, findet sich oft auch ein unterschweflichtsaures Salz, welches durch allmälige Oxydation des Schwefelmetalls entstanden ist. Hat man in diesen Wassern durch eine Silberoxydauflösung den Schwefelgehalt bestimmt, so ist dabei auch das unterschweflichtsaure Salz zersetzt worden, indem sich Schwefelsilber und ein schwefelsaures Salz gebildet

hat. In diesem Falle kann man den Schwefelgehalt des Mineralwassers durch eine Zinkoxydauflösung als Schwefelzink bestimmen, und darauf den Gehalt an unterschweflichter Säure durch eine Silberoxydauflösung (S. 495).

Wie einige seltene Bestandtheile in Mineralwassern aufgefunden werden, ist im ersten Theile dieses Werkes gezeigt. Die quantitative Bestimmung derselben geschieht nach Methoden, die in diesem Theile des Werkes abgehandelt worden sind.

Bestimmung des organischen Bestandtheils der Mineralwasser. — Dieser besteht in vielen Fällen, nach Berzelius, aus Quellsäure und Quellsatzsäure, welche theils, mit Alkalien verbunden, als Salze in dem Wasser aufgelöst, theils mit Eisenoxyd gemengt in dem Absatze einiger Mineralwasser sich finden. Aus dem Mineralwasser scheidet man jene Säuren auf folgende Weise: Man setzt zu dem Wasser Essigsäure, so dass es deutlich sauer wird, und darauf eine Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, so lange, als diese noch eine braune Fällung hervorbringt. Hierdurch wird quellsatzsaures Kupferoxyd gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd in der freien Essigsäure aufgelöst bleibt. Ersteres wird nur mit wenigem Wasser ausgewaschen, weil etwas davon aufgelöst werden kann, wenn es damit gewaschen wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis dass die Essigsäure vollkommen gesättigt ist. Ein sehr geringer Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak schadet nicht; es wird quellsaures und essigsaures Kupferoxyd gefällt. Wenn man die Mengung gelinde bis zu + 50° erwärmt, so fällt sich das quellsaure Kupferoxyd besser; es ist dazu auch ein Ueberschuss von essigsaurem Kupferoxyd nöthig. So lange die abfiltrirte Flüssigkeit grünlich und nicht rein blau ist, enthält sie noch quellsaures Kupferoxyd aufgelöst, dessen Fällung durch einen vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und durch Erwärmung der Flüssigkeit bewirkt werden kann. Das quellsaure Kupferoxyd wird gut ausgewaschen, mit sehr wenigem Wasser zerrührt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Gewöhnlich scheidet sich hierbei das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun aus, und wenn man sogleich filtriren will, so geht auch die Flüssigkeit leberbraun durchs Filtrum. Lässt man aber das Ganze 24 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen, so kann das Schwefelkupfer besser abfiltrirt wer-

den; aber je mehr Wasser man angewandt hat, um so schwerer scheidet sich das Schwefelmetall aus der Flüssigkeit. Es enthält noch eine kleine Menge von Quellsatzsäure, welche mit kohlensaurem Alkali ausgezogen werden kann. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird im luftleeren Raume über Schwefelsäure abgedunstet, worauf die Quellsäure übrig bleibt, deren Gewicht man bestimmen kann.

Das quellsatzsaure Kupferoxyd wird auf dieselbe Weise mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Das Schwefelkupfer lässt sich in diesem Falle fast noch schwieriger aus der Flüssigkeit scheiden.

Aus dem eisenoxydhaltigen Absatz einiger Mineralwasser, welcher sich bei der Berührung mit der Luft bildet, trennt man die Quellsäure und die Quellsatzsäure, indem man denselben so lange mit einer Auflösung von Kali kocht, bis er seinen Zusammenhang verloren und das Ansehen von gefälltem Eisenoxyd erhalten hat, wozu ein Kochen von mehreren Stunden erforderlich ist. Wenn man den Absatz blofs mit der Kaliauflösung digerirt, so ist die Zersetzung lange nicht vollständig. Indessen auch nach langem Kochen wird das Eisenoxyd nicht ganz vollkommen von den beiden Säuren getrennt. Aus der filtrirten alkalischen Auflösung scheidet man, nachdem man es durch Essigsäure sauer gemacht hat, die Säuren auf die so eben angeführte Weise.

Bestimmung des Wasserstoffs in gasförmigen Verbindungen. — Das Wasserstoffgas wird in einem gasförmigen Gemenge auf eine ähnliche Weise vermittelst des Sauerstoffs bestimmt, wie dieser durch Wasserstoffgas. In dem oben S. 854 beschriebenen Eudiometer wird in das Gasgemenge ein genau bestimmtes Volumen Sauerstoffgas gebracht, und zwar wenigstens halb so viel als Wasserstoffgas in dem Gemenge vermuthet wird, und das Ganze durch den elektrischen Funken entzündet. Das verschwundene Volumen besteht aus einem Drittel Sauerstoff und zwei Dritteln Wasserstoffgas.

Zur Entwickelung des Sauerstoffgases bedient man sich eines kleinen Retörtchens, das man aus einer gewöhnlichen Glasröhre geblasen hat, und dem man, wenn es mit vorher geschmolzenem und gepulvertem chlorsauren Kali gefüllt worden, einen langen dünnen Hals gegeben hat, welcher sich durch eine kleine Spirituslampe beliebig biegen und zuschmelzen lässt. Man bringt das Salz in der kleinen Retorte zum Schmelzen. Wenn

die Sauerstoffgasentwickelung so lange gedauert hat, dass jede Spur von atmosphärischer Luft aus dem Apparate vertrieben worden ist, lässt man das Sauerstoffgas unmittelbar aus dem am Ende gekrümmten Halse der Retorte unter Quecksilber langsam in das wasserstoffhaltige Gemenge im Eudiometer hineinsteigen.

Bestand das verpuffte Gemenge nur aus Wasserstoffgas und dem in hinreichender Menge hinzugefügtem Sauerstoffgas, so besteht der Rückstand nur aus dem überschüssig hinzugefügten Sauerstoffgas. War noch Stickstoffgas vorhanden, so ist auch dieses in dem Rückstande enthalten.

Man beobachtet hierbei alle Vorsichtsmafsregeln, die umständlich oben S. 856 und den folgenden angegeben sind.

Ist Wasserstoffgas mit anderen Gasarten, namentlich mit brennbaren gemengt, welche auch durch Sauerstoffgas vermittelst des elektrischen Funkens oxydirt werden können, so wird die Untersuchung verwickelter. Es wird weiter unten davon die Rede sein.

Bestimmung des Ammoniaks. — Ein gasförmiges Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff wird auf die so eben beschriebene Weise untersucht. Aber die chemische Verbindung beider, das Ammoniak, wird auf andere Weise bestimmt.

In Auflösungen bestimmt man das Ammoniak am häufigsten vermittelst des Platinchlorids. Er wird dadurch als Ammoniumplatinchlorid ausgeschieden.

Auf diese Weise fällt man namentlich das Ammoniak in den Auflösungen der meisten seiner Salze, namentlich in denen, deren Säuren in Alkohol auflöslich sind, wie dies bei den meisten der Fall ist. Man setzt zu den wässerigen Auflösungen des ammoniakalischen Salzes einen Ueberschuss von Platinchloridauflösung, welche rein sein muss, und namentlich kein Platinchlorür enthalten darf (Thl. I, S. 736). Dann scheidet sich aus nur etwas concentrirten Auflösungen sogleich das schwerlösliche Ammoniumplatinchlorid ab; nur wenn die Auflösung zu verdünnt ist, geschieht dies oft erst nach längerer Zeit oder durchs Abdampfen. Man dampft das Ganze langsam im Wasserbade bis beinahe zur Trockniss ab, übergiefst das Abgedampfte mit starkem Alkohol, und wäscht das vollkommen ausgeschiedene Salz mit starkem Alkohol aus.

Aus dem Gewichte des auf einem gewogenen Filtrum getrockneten Salzes könnte man den Gehalt an Ammoniak berechnen; leichter und sicherer aber ist es, denselben aus dem Pla-

tin zu bestimmen, welches in der Verbindung enthalten ist, und beim Glühen derselben zurückbleibt. S. 246 ist umständlich angegeben, auf welche Weise dies geschehen muss.

In der vom Ammoniumplatinchlorid getrennten alkoholischen Flüssigkeit ist die Säure, welche mit dem Ammonium verbunden war, aufgelöst enthalten.

Diese Bestimmung des Ammoniaks durch Platinchlorid ist also überhaupt der des Kali's sehr ähnlich (S. 8).

Soll reines Ammoniak in seiner wässerigen Lösung vermittelst des Platinchlorids bestimmt werden, so übersättigt man die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, und verfährt wie beschrieben worden ist, oder man bestimmt es als Chlorammonium.

Vermittelst des Platinchlorids kann das Ammoniak von fast allen Basen, ausgenommen vom Kali, getrennt werden. Sind die Basen mit Säuren zu Salzen verbunden, welche in Alkohol auflöslich sind, so geht die Trennung vermittelst Platinchlorids sehr gut von Statten. Dies ist namentlich der Fall, wenn die Salze als Chlormetalle in der Auflösung enthalten sind. Man befolgt dann im Allgemeinen den S. 11 beschriebenen Gang, um Kali vom Natron zu trennen. Bilden aber die Basen Salze, welche sich in Alkohol nicht auflösen, wie z. B. die meisten schwefelsauren Salze, so wird die Trennung durch Platinchlorid schwieriger. Man verfährt dann so, wie es S. 13 angegeben ist. Will man die schwefelsauren Salze in Chlormetalle verwandeln, um sie als solche mit Platinchlorid zu behandeln, so kann dies zwar vermittelst Chlorbaryum geschehen; dann erhält man aber, unter Abscheidung der schwefelsauren Baryterde, Chlorbaryum unter die Chlormetalle. Es ist daher besser, aus der Auflösung der schwefelsauren Salze die Schwefelsäure vermittelst Barytwasser abzuscheiden, und den Ueberschuss des Baryterdehydrats durch Kohlensäure zu entfernen.

Kali hingegen wird mit Ammoniak gemeinschaftlich vermittelst des Platinchlorids niedergeschlagen. Wenn man dadurch also beide Basen gemeinschaftlich gefällt und von andern getrennt hat, so muss der Niederschlag nach dem Trocknen beim Ausschluss der Luft geglüht werden. Es bleibt dann von dem Ammoniumplatinchlorid nur Platin übrig, vom Kaliumplatinchlorid aber metallisches Platin und Chlorkalium. Man wäscht das Ganze gut aus, und bestimmt sowohl die Menge des aufgelösten Chlorkaliums, als auch die des aufgelösten Platins. Aus der Menge des Chlorkaliums berechnet man die damit als Chlor-

platin verbunden gewesene Menge von Platin, und zieht diese von dem Gewicht des erhaltenen Platins ab. Aus dem Reste derselben ergiebt sich die Menge des Ammoniaks.

Das Glühen des gemeinschaftlichen Niederschlags vom Ammonium- und Kaliumplatinchlorid muss mit Vorsicht ausgeführt werden. Man befördert die Zerstörung entweder durch Oxalsäure oder besser noch durch oxalsaures Ammoniak, am besten aber durch Wasserstoffgas, und verfährt dann so, wie es S. 246 beschrieben ist. Man vermeidet eine solche Hitze beim Glühen, durch welche dann Chlorkalium verflüchtigt werden könnte.

Wenn das Ammoniak durch Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid aus einer Auflösung gefällt werden soll, die noch mehrere in Alkohol unlösliche Salze enthält, so werden diese ganz oder zum Theil mit Ammoniumplatinchlorid niedergeschlagen. Glüht man dann die Fällung nach dem Auswaschen mit Alkohol (am besten in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas), so kann aus der Menge des erhaltenen metallischen Platins die des Ammoniaks berechnet werden. Sind jene Salze durchs Glühen nicht verändert worden, so wird das Ganze mit Wasser behandelt, wobei das Platin ungelöst zurückbleibt.

Ist das Ammoniak mit einer Säure verbunden, welche in Alkohol nicht gut löslich ist, so ist das Salz gewöhnlich weder in Weingeist, noch selbst in Wasser auflöslich. Es sind besonders einige metallische Säuren, welche solche unlösliche Verbindungen mit Ammoniak bilden, Säuren, welche oft selbst in Wasser unlöslich sind. Man bestimmt dann den Ammoniakgehalt in der Verbindung durch den Gewichtsverlust, den sie beim Glühen erleidet. Aber oft geht beim Glühen mit dem Ammoniak auch Wasser fort, dessen Bestimmung weiter unten wird gezeigt werden.

Diese Methode, das Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid niederzuschlagen, und aus dem durchs Glühen erhaltenen Platin den Ammoniakgehalt zu berechnen, giebt ein sehr genaues Resultat. Ist indessen das Ammoniak als Chlorammonium, oder als neutrales schwefelsaures und salpetersaures Salz in einer Auflösung, so ist es einfacher, durch bloſses einfaches Abdampfen bei geringer Hitze im Wasserbade die Menge der ammoniakalischen Salze zu bestimmen. Bei vorsichtigem Verdampfen verflüchtigt sich nichts, wenigstens nichts Wägbares von dem ammoniakalischen Salze. Ist das schwefelsaure Salz aber mit einem Ueber-

schuss von Schwefelsäure in der Lösung, so kann dieser nicht von dem schwefelsauren Ammoniak verjagt werden, und das Ammoniak muss als Ammoniumplatinchlorid niedergeschlagen werden, was auf die oben beschriebene Weise geschieht.

Ist das Ammoniak als reines Ammoniak, als kohlensaures Ammoniak oder als Schwefelammonium in einer Auflösung, so übersättigt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure, und dampft vorsichtig im Wasserbade ab. Aus dem Gewichte des trockenen Chlorammoniums berechnet man den Gehalt an Ammoniak. Die überschüssig hinzugefügte Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt sich vollständig im Wasserbade mit den Dämpfen des Wassers, ohne dass dabei etwas Chlorammonium verloren geht. Wird bei der Zersetzung des Schwefelammoniums durch Chlorwasserstoffsäure Schwefel abgeschieden, so wird dieser abfiltrirt, und die filtrirte Lösung abgedampft.

Aus allen trockenen Verbindungen des Ammoniaks kann dasselbe auf die Weise bestimmt werden, dass man sie mit Natronkalk mengt, das Gemenge auf die Seite 823 beschriebene Weise glüht und das sich entwickelnde Ammoniak durch Chlorwasserstoffsäure absorbiren lässt, um es in Ammoniumplatinchlorid zu verwandeln.

Auf diese Weise können auch alle Amidverbindungen untersucht werden. Sie bilden bei der Behandlung mit Natronkalk Ammoniak, das in Ammoniumplatinchlorid verwandelt wird, um daraus den Gehalt an Amid zu berechnen.

Wird eine Ammoniakverbindung mit einem Ueberschuss von Kupferoxyd geglüht, so wird sie vollständig in Stickstoffgas, dessen Volumen gemessen, und in Wasser, dessen Menge gewogen werden kann, verwandelt. Es lässt sich hierdurch nicht nur der Ammoniakgehalt der Verbindung sehr gut bestimmen, sondern auch beurtheilen, ob in der Substanz Ammoniumoxyd, Ammonium, Ammoniak oder Amid enthalten gewesen ist. Nur muss dann kein Krystallwasser oder hygroskopisches Wasser in der Verbindung vorhanden gewesen sein, und alle Feuchtigkeit beim Mengen vermieden werden. Man verfährt dabei so, wie es S. 813 beschrieben ist. Das Kupferoxyd wird ebenfalls gemeinschaftlich mit metallischem Kupfer angewandt, um die Bildung von Stickstoffoxydgas zu vermeiden, doch bildet sich dies bei der Zersetzung des Ammoniaks durch Kupferoxyd seltener als bei der Zersetzung anderer stickstoffhaltiger Substanzen, namentlich solcher, die zugleich noch Sauerstoff enthalten.

Die Bestimmung des Wassers in ammoniakalischen Verbindungen ist mit Schwierigkeiten verbunden. Denn in den ammoniakalischen Salzen ist das Ammoniak als Ammoniumoxyd enthalten, und wenn dieses durch starke Basen ausgetrieben wird, so zerfällt es in Ammoniak und in Wasser.

Zersetzt man daher eine gewogene Menge eines wasserfreien Ammoniumoxydsalzes durch eine gewogene Menge einer trockenen Base, z. B. durch wasserfreie Kalkerde, oder durch frisch geglühtes Bleioxyd, so erhält man nach der Zersetzung des Gemenges durchs Glühen die Menge des im Salze enthaltenen Ammoniumoxyds durch den Gewichtsverlust.

Wenn man gewogene Mengen von ammoniakalischen Salzen und von einem Ueberschuss der trockenen Kalkerde gemengt hat, so kann das Gemenge in einem bedeckten Platintiegel über der Lampe geglüht werden. Hierbei muss das Gemenge noch mit einer Schicht von trockener Kalkerde bedeckt werden, um das Entweichen von einer geringen Menge des unzersetzten ammoniakalischen Salzes zu verhindern. Durch das Glühen über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge wird das Ammoniak und das Wasser vollständig vertrieben. Zur Erreichung eines sicheren Resultats ist es aber nöthig, zweimal zu glühen und zu wägen.

Wendet man statt des trockenen Kalks frisch geglühtes reines Bleioxyd an, so muss das Glühen in einem bedeckten Porcellantiegel geschehen. Die Anwendung von Kalkerde ist indessen vorzuziehen, da durch das Ammoniak leicht etwas Bleioxyd reducirt werden könnte.

Das Glühen des Gemenges des ammoniakalischen Salzes mit trockener Kalkerde in einem Platintiegel kann zu einer kleinen Ungenauigkeit führen, wenn während des Glühens die Kalkerde etwas Kohlensäure aufnimmt. Dies kann aber nicht geschehen, wenn man das Gemenge in einer kleinen Retorte glüht. Hierbei hat man auch den Vortheil, dass man das aus dem Ammoniumoxyd entstandene Wasser für sich noch einer quantitativen Bestimmung unterwerfen kann.

Man verfährt hierbei folgendermafsen: Das zu untersuchende ammoniakalische Salz im fein zerriebenen Zustande wird in einem kleinen Kolben von etwas starkem Glase abgewogen. Es ist besser, dazu einen Kolben anzuwenden, der auf der Glashütte verfertigt worden ist, als ihn selbst aus einer Glasröhre zu blasen; in Ermangelung eines solchen nimmt man eine

kleine Retorte. Darauf bringt man fein zerriebene und frisch durchgeglühte reinste Kalkerde (welche man sich selbst aus reiner kohlensaurer Kalkerde bereitet hat), schnell in den Kolben, mehr als das Doppelte von dem Gewicht des ammoniakalischen Salzes (mehr als ein Atom gegen 1 Atom des ammoniakalischen Salzes). Nach dem Wägen wird der Hals des Kolbens in eine feine Spitze ausgezogen und diese gebogen, so dass dadurch, wie bei dem Apparat auf S. 83, die Form einer Retorte entsteht, worauf abermals gewogen wird. Durchs Schütteln wird das Pulver des Salzes mit der Kalkerde so innig wie möglich gemengt. Den Hals verbindet man, wie bei dem Apparat S. 83, mit einer Röhre, welche mit ganzen Stücken von Kalihydrat angefüllt und gewogen worden ist.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die Glaskugel nach und nach, und verstärkt die Hitze so sehr als möglich. Alles Ammoniak und der gröfste Theil des Wassers entweichen gleich anfangs leicht, die letzten Mengen des Wassers verflüchtigen sich indessen so schwer, dass kaum die Hitze einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge die völlige Austreibung derselben bewirken kann. Ist der Kolben oder die Retorte von etwas gröfserem Umfange, so muss das Erhitzen in einem kleinen Ofen über Kohlenfeuer geschehen. Nach dem Erkalten schneidet man den Hals der Retorte ab, und bläst durch ihn und durch die mit ihr verbundene Röhre mit Kalihydrat vorsichtig trockene atmosphärische Luft, um alles Ammoniakgas zu entfernen. Durch das Kalihydrat ist das Wasser absorbirt worden, das nun seinem Gewichte nach bestimmmt werden kann. Die Wägung der Retorte mit der abgeschnittenen Spitze giebt durch den Gewichtsverlust das gemeinschaftliche Gewicht des Ammoniaks und des Wassers.

Bei diesem Versuche tritt der unangenehme Umstand ein, dass zur gänzlichen Vertreibung des Wassers eine so bedeutende Hitze erforderlich ist, dass das Glas der Retorte leicht dabei sich erweicht. Wird der Versuch über freiem Kohlenfeuer angestellt, so kann auch der Fall eintreten, dass nach dem Erkalten die Retorte nicht mit der gehörigen Genauigkeit gewogen werden kann, wenn das erweichte Glas mit Flugasche in Berührung gekommen ist. Da das Ammoniak vollständiger durch nicht zu starkes Erhitzen ausgetrieben werden kann, und nur die letzten Antheile des Wassers zur gänzlichen Verflüchtigung eine gröfsere Hitze erfordern, so ist es oft zweckmäfsiger, den Versuch auf

folgende Weise zu modificiren: Man erhitzt die Retorte über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, und verfährt, wie so eben angegeben ist. Durch den Gewichtsverlust der Retorte mit ihrer abgeschnittenen Spitze ergiebt sich der ganze Ammoniakgehalt und ein Theil des Wassergehalts, der durch das Kalihydrat absorbirt worden ist. Zieht man nun die Gewichtszunahme des Kalihydrats von dem Gewichtsverluste der Retorte ab, so findet man die Menge des Ammoniaks.

Wenn man zu diesem Versuche fein gepulvertes und frisch geglühtes Bleioxyd anwendet, so wird Ammoniak und Wasser bei niedrigerer Temperatur vollständig ausgetrieben, und das Wasser lange nicht so festgehalten, wie durch das Kalkerdesalz und die überschüssige Kalkerde. Es kann indessen, wie schon oben bemerkt, bisweilen durch das Ammoniak etwas Bleioxyd reducirt werden.

Bei der beschriebenen Methode, das Wasser in den ammoniakalischen Verbindungen zu bestimmen, findet noch die Ungenauigkeit Statt, dass nach dem Versuche der Apparat noch mit Ammoniak- und mit Wassergas angefüllt ist. Um den Wassergehalt mit gröfserer Genauigkeit zu bestimmen, ist es daher zweckmäfsiger, den Versuch nach der S. 823 beschriebenen Methode einzurichten. Man legt die Mengung des ammoniakalischen Salzes mit Kalkerde oder mit Bleioxyd in ein Verbrennungsrohr, das am hinteren Theile in eine Spitze ausgezogen worden ist, und verbindet dasselbe mit einer Röhre, welche mit trockenem Kalihydrat oder besser mit Natronhydrat angefüllt ist. Nach Beendigung des Versuches bricht man die hintere Spitze ab, und zieht trockene atmosphärische Luft (welche durch eine Röhre mit Chlorcalcium streichen muss) durch den Apparat.

Nach diesem modificirten Verfahren kann man zwar nicht gut den gemeinschaftlichen Gehalt an Wasser und an Ammoniak durch den Gewichtsverlust bestimmen, den das Gemenge beim Glühen erlitten hat; aber dafür kann man nach demselben aufser dem Wasser auch das Ammoniak durch unmittelbare Wägung finden.

Man verbindet nämlich die zur Aufnahme des Wassers bestimmte Röhre mit Kalihydrat mit einer zweiten gewogenen Röhre, welche mit frisch geglühtem Chlorcalcium angefüllt ist, und aus dieser leitet man entweder ein Gasableitungsrohr in ein Gefäfs mit Chlorwasserstoffsäure, oder man verbindet die Chlorcalciumröhre mit einem Gefäfs, welches Chlorwasserstoff-

säure enthält. Das durchs Glühen ausgetriebene Wasser verbindet sich mit dem Kalihydrat, der gröfste Theil des Ammoniakgases wird von dem trockenen Chlorcalcium absorbirt und nur ein kleiner Theil, der unabsorbirt aus der zweiten Röhre entweicht, wird von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Nach Beendigung des Versuchs bricht man die hintere Spitze ab, und bläfst vorsichtig trockene atmosphärische Luft durch den Apparat. Das von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöste Ammoniak kann man entweder durch Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid fällen, oder einfacher im Wasserbade abdampfen, um es als Chlorammonium zu bestimmen. Das daraus berechnete Ammoniak mit der Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre giebt den ganzen Ammoniakgehalt.

Wenn man bei diesem Verfahren das Gefäfs mit Chlorwasserstoffsäure unmittelbar mit der Kalihydratröhre verbinden wollte, so würde man nicht oder nur mit grofser Mühe verhindern können, dass durch die äufserst schnelle Absorption des Ammoniakgases durch die Chlorwasserstoffsäure, diese in die Kaliröhre steigt, wodurch der ganze Versuch resultatlos wird. Selbst ein schnelles Abbrechen der Spitze kann oft das Aufsteigen der Säure nicht hindern. Wenn aber der gröfste Theil des Ammoniaks durch das Chlorcalcium absorbirt worden ist, so ist ein solches Aufsteigen der Säure nicht zu befürchten.

Will man vermittelst Kalkerde oder Bleioxyds das Ammoniak aus seinen Verbindungen entwickeln, um es behufs seiner quantitativen Bestimmung durch Säuren absorbiren zu lassen, so wird die Ammoniakentbindung durch Erwärmung wesentlich befördert und beschleunigt, und bei sehr niedrigerer Temperatur bewerkstelligt, wenn man zu der Mengung Wasser hinzufügt.

Wenn ein ammoniakalisches Salz mit einer grofsen Menge von Salzen von feuerbeständigen Basen gemengt, oder mit ihnen zusammen in einer Auflösung enthalten ist, und es soll das Ammoniak darin bestimmt werden, so thut man das Ganze in eine tubulirte Retorte, und nachdem man mit derselben eine Vorlage verbunden hat, welche mehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthält, als nöthig ist, um das Ammoniak zu sättigen, fügt man durch den Tubus der Retorte eine Auflösung von Kalihydrat oder besser von Natronhydrat in hinreichender Menge, um alles Ammoniak zu entwickeln, hinzu. Hatte man ein trockenes Salzgemenge zur Untersuchung, so wird zuerst in die Re-

torte eine angemessene Menge Wasser zur Auflösung gebracht. Man destillirt darauf vorsichtig bis zur Hälfte. Das mit Chlorwasserstoffsäure übersättigte Destillat wird dann im Wasserbade abgedampft, und das Ammoniak entweder als Chlorammonium oder als Ammoniumplatinchlorid bestimmt.

Setzt man darauf die Destillation noch weiter fort, so kann man untersuchen, ob in dem Destillate noch mehr Ammoniak enthalten ist, das man dem schon erhaltenen hinzufügen kann. Es wird dies aber schwerlich der Fall sein.

**Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Chlor, Brom, Jod und Cyan.** — Die quantitative Bestimmung dieser Verbindungen in ihrer Auflösung in Wasser ist schon im Vorhergehenden S. 571, S. 599, S. 607 und S. 826 erörtert worden. Eben so ist der Trennung derselben von einander an den angeführten Orten Erwähnung geschehen.

Sind diese Verbindungen im gasförmigen Zustande mit anderen Gasarten, die in Wasser nicht löslich sind, gemengt, so bedient man sich des Wassers oder auch des Kalihydrats zur Absorption derselben. Vom Kohlensäuregas kann namentlich das Chlorwasserstoffgas durch Borax getrennt werden. Bringt man ein Stück dieses Salzes über Quecksilber in das Gasgemenge, so wird nach längerer Berührung nur das Chlorwasserstoffgas absorbirt, während das Kohlensäuregas dadurch keine Einwirkung erleidet.

**Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle, und Trennung derselben von anderen Gasarten.** — Die gasförmigen Verbindungen des Wasserstoffs mit der Kohle können theils durch Verpuffung mit Sauerstoffgas ihrer quantitativen Zusammensetzung nach bestimmt, theils durch Absorptionsmittel aus einem Gasgemenge weggenommen werden, wodurch sich ihr Volumen ergiebt. Die Verbindungen der Kohle mit Wasserstoff von festem oder flüssigem Aggregatzustande werden wie organische Substanzen zerlegt, wenn ihre Zusammensetzung gefunden werden soll.

Das Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle (ölbildendes Gas) mit Sauerstoffgas gemengt, und im Eudiometer durch den elektrischen Funken entzündet, verwandelt sich in Wasser und in Kohlensäuregas. Ein Volumen des Gases erfordert zur vollständigen Oxydation das dreifache Volumen von Sauerstoffgas; das Volumen des entstehenden Kohlensäuregases ist doppelt so grofs, wie das angewandte Kohlenwasserstoffgas.

Die Explosion hierbei ist so gewaltig, dass man nur sehr kleine Mengen der gemengten Gasarten verbrennen darf, und dennoch findet oft eine Zertrümmerung des Eudiometers Statt. Die Explosion wird gefahrloser, wenn man dem Gemenge eine ansehnliche Menge eines unwirksamen Gases zusetzt. Ist die Menge des Kohlenwasserstoffs etwas bedeutend, so ist es nach Regnault vorzuziehen, zuerst im Eudiometer eine gewisse Menge von atmosphärischer Luft abzumessen; hierauf das Kohlenwasserstoffgas oder das Gemenge, in welchem es enthalten ist, hinzuzubringen und aufserdem noch, wenn es nothwendig ist, eine abgemessene Menge von Sauerstoff, die jedoch noch nicht zur vollständigen Verbrennung des brennbaren Gases hinreichen darf. Nach vollendeter Explosion, die bei der unvollständigen Verbrennung des brennbaren Gases weit weniger heftig ist, bringt man einen Ueberschuss von Sauerstoff hinzu, den man genau misst, und entzündet das Gemenge von Neuem. War die letztere Verbrennung schwach, so gebietet die Vorsicht nach einem Zusatz von Knallgas nochmals den Funken durchschlagen zu lassen. Bei diesem Verfahren läuft man weniger Gefahr, das Eudiometer zu zersprengen. Die Oxydation des Stickstoffs wird leicht vermieden, da sie nur bei der zweiten Verbrennung stattfinden könnte, und diese entwickelt im Allgemeinen wenig Wärme.

Zur Absorption des ölbildenden Gases und zur Trennung desselben von anderen Gasen, wendet Bunsen (Handwörterbuch der Chemie von H. Kolbe, Bd. II, S. 1063) eine Mischung von etwa gleichen Theilen wasserfreier und gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt. Um dieselbe in geeigneter Form in das Eudiometer einzuführen, wendet man eine an Platindraht befestigte, damit imprägnirte harte Coakskugel an. Gleiche Theile von fein gepulverter Cannelkohle und Coaks werden in einer eisernen Kugelform, in der sich zugleich das Ende eines Platindrahts befindet, im Kohlenfeuer bis zur starken Rothgluth erhitzt, und die so bereitete noch sehr lockere und poröse Kugel zwei oder dreimal abwechselnd in eine concentrirte Zuckerlösung getaucht und in der Flamme der Glasbläserlampe durchgeglüht, wodurch sie eine gröfsere Härte und Dichtigkeit erlangt. Noch warm wird sie in das die Schwefelsäure enthaltende Gefäfs eingetaucht, und durch zwei- oder dreimalige momentane Berührung mit der Säure gesättigt; doch darf man sie nicht übersättigen, weil sie sonst die Wände des Eudiometers zu sehr be-

schmutzen würde. Man führt die Kugel darauf unmittelbar unter Quecksilber in das Eudiometer ein, und lässt sie einige Stunden mit dem Gase in Berührung. Die von der mit Schwefelsäure imprägnirten Kohle ausgehende Entwickelung von schweflichter Säure, und die Tension der Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure bewirken in der Regel anstatt der Raumverminderung eine Raumvergröfserung, und man verliert damit das gewöhnliche Kriterium für die Beendigung der Absorption. Wenn übrigens jene Kugel, nachdem sie mehrere Stunden mit dem Gase in Berührung gewesen ist, beim Herausnehmen an der Luft noch weifse Dämpfe ausstöfst, so darf man versichert sein, dass alles ölbildende Gas absorbirt ist, und mit ihm zugleich die Dämpfe von etwa vorhandenen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

Ehe man zur Messung des neuen Gasvolumens schreitet, müssen zuerst die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure und der schweflichten Säure entfernt werden. Beide Zwecke erreicht man zu gleicher Zeit durch eine feuchte Braunsteinkugel. Fein gepulverter, mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogener Braunstein wird mit Wasser zu einem steifen Brei angerührt, und mit diesem beide Halbkugeln einer Pistolenkugelform, deren innere Wände ein wenig mit Olivenöl benetzt sind, ausgefüllt. Beim Schliefsen der Form presst man das Ende eines korkzieherförmig umgebogenen Platindrahtes zwischen die Backen derselben, und setzt das Ganze eine Zeit lang einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur aus. Indem ein Theil des Wassers verdunstet, erhält die Braunsteinkugel eine hinlängliche Consistenz, so dass sie nach dem Oeffnen, wobei man freilich sehr vorsichtig zu Werke gehen muss, am Drahte festsitzt. Eine solche Braunsteinkugel, zuvor mit einem Tropfen Wasser befeuchtet und dann behutsam in das Eudiometer eingeführt, absorbirt die schweflichte Säure sehr rasch und vollständig, und verwandelt aufserdem durch ihren Wassergehalt die zurückgebliebene wasserfreie Schwefelsäure in wasserhaltige, durch welche das nun erst messbare rückständige Gasvolumen zugleich getrocknet wird. Wenn man nun, wie dies häufig der Fall ist, vor der Absorption des ölbildenden Gases eine Kugel von Kalihydrat in das Eudiometer hat einführen müssen, um Kohlensäuregas zu absorbiren, so kann möglicher Weise die später hinzugebrachte Säure aus den kleinen Antheilen des an den Wänden haften gebliebenen kohlensauren Kali's Kohlensäure entwickelt haben. Es ist daher zweckmäfsig, dem Braunstein noch eine Kugel von Kalihydrat folgen

zu lassen. Erst dann wird das Volumen gemessen, und als trocken in Rechnung gebracht.

Das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle (Sumpfgas, Grubengas) verbrennt mit dem Doppelten seines Volumens an Sauerstoffgas gemengt vollständig zu Wasser und zu Kohlensäuregas, welches letztere dasselbe Volumen, wie das angewandte Kohlenwasserstoffgas, hat. Die Explosion ist nicht so gewaltig, wie die des anderen Kohlenwasserstoffgases mit Sauerstoff, kann aber immer gefährlich genug sein, und jedenfalls muss immer nur ein kleines Volumen der Entzündung unterworfen werden.

Sind beide Arten des Kohlenwasserstoffgases gemengt, so lässt man, nach Bestimmung des Volumens der gemengten Gasarten, das Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle auf die so eben beschriebene Weise durch Schwefelsäure absorbiren, mengt dann den Rückstand mit überschüssigem Sauerstoffgas, und verpufft. Hat man das Volumen des rückständigen (feuchten) Gases bestimmt, so lässt man das Kohlensäuregas durch eine Kugel von Kalihydrat absorbiren. Es bleibt, wenn keine andere Gasart, als die genannten, vorhanden war, nur das überschüssig hinzugefügte Sauerstoffgas übrig, das vollständig durch eine Phosphorkugel absorbirt werden muss (Thl. I, S. 931).

Aber gewöhnlich hat man Gasgemenge zu untersuchen, die aufser den beiden Arten des Kohlenstoffs noch mehrere andere Gase enthalten, die aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehen (Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas), und in denen auch noch atmosphärische Luft, also Sauerstoff und Stickstoffgas, vorhanden sein kann. Solche Gasgemenge entstehen namentlich bei der Destillation der Steinkohlen und anderer organischer Substanzen. Sie können auch aufser den genannten Gasarten noch Dämpfe von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen enthalten.

Die Untersuchung dieser Gasgemenge ist sehr schwierig. Freilich, wenn man sich nur darauf beschränken wollte, den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und an Stickstoff zu ermitteln, so würde dies leicht angehen. Nach Bestimmung des Volumens des Gasgemenges kann man das vorhandene Kohlensäuregas durch Kalihydrat absorbiren, und das rückständige Gas mit einem Ueberschuss von Sauerstoff verpuffen lassen. Das Verschwundene wird als verdichteter Wasserdampf angesehen, und die erzeugte Kohlensäure durch Kalihydrat entfernt. Der rückständige Sauerstoff kann dann entweder durch

Phosphor absorbirt oder mit Wasserstoff verpufft werden. Was darauf allein, oder mit dem überschüssigen Wasserstoff gemengt, zurückbleibt, ist Stickstoffgas, welches vereint mit der vor den beiden Verpuffungen absorbirten Kohlensäure, vom Volumen des ursprünglichen Gasgemenges abgezogen, das Gesammtvolumen der brennbaren Gase ergiebt. Wenn man nun aus dem Volumen der durch die Verbrennung der brennbaren Gase erhaltenen Kohlensäure und des Wasserdampfs das Gewicht derselben bestimmt, so lässt sich aus diesem das Gewicht des darin enthaltenen Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs berechnen. Zieht man von dem letztern noch das Gewicht des verzehrten Sauerstoffs ab, so hätte man die Bestandtheile des Gasgemenges dem Gewichte nach. Diese Bestimmung wäre ganz die, wie die der Bestandtheile bei der Untersuchung einer organischen Substanz.

Allein gewöhnlich verlangt man bei einer eudiometrischen Analyse zu wissen, was für Gase und welche Volume von ihnen in dem brennbaren Theile des Gemenges enthalten sind. Letztere Forderung kann eigentlich nur dann erst richtig erfüllt werden, wenn man mit Bestimmtheit weifs, welche Gase in dem Gemenge enthalten sind.

Es ist am zweckmäfsigsten, diese Analyse gemengter Gase in zwei Theile zerfallen zu lassen, in die Trennung der absorbirbaren Gase durch geeignete Absorptionsmittel, und in die Bestimmung der brennbaren Gase durch Verbrennung mit Sauerstoff.

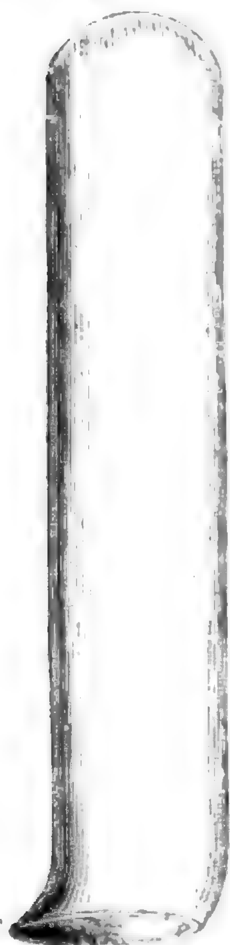
Die Absorptionsmittel müssen bei quantitativen Gasanalysen nicht als Flüssigkeiten angewandt werden. Ihre gröfsere oder geringere Absorptionsfähigkeit für die meisten Gase, die Schwierigkeit, sie nach beendeter Absorption wieder zu entfernen, ferner die meistens nicht genau in Rechnung zu bringende Tension ihrer Dämpfe, welche bei einer Kalihydratauflösung mit ihrer Concentration wechselt, und endlich die Unmöglichkeit, über einer am Glase adhärirenden Flüssigkeitschicht ein Gasvolumen genau zu messen, geben zu einer so grofsen Menge nicht zu beseitigender Fehler Veranlassung, dass man auf diese Flüssigkeiten bei sehr genauen Versuchen Verzicht leisten muss. Dass aber bisweilen flüssige Absorptionsmittel bei verwickelten Untersuchungen sicherere Resultate geben können, als man sie durch Verbrennung vermittelst Sauerstoff erhalten kann, wird weiter unten gezeigt werden.

Bunsen wendet als Absorptionsmittel nur solche Substan-

zen an, welche die beiden sehr wesentlichen Bedingungen erfüllen, dass sie nämlich ein möglichst geringes Volumen einnehmen, und dass sie mit Leichtigkeit in das Eudiometer ein- und ausgeführt werden können. Jenem Zwecke entsprechen am vollkommensten kleine an einem Drahte befestigte Kugeln. Kalihydrat, Phosphor oder Chlorcalcium werden auf die Weise zu Kugeln geformt, dass man sie im geschmolzenen Zustande in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Millimeter innerem Durchmesser eingiefst, während das Ende eines blanken Klaviersaiten- oder besser Platindrahts bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzen sie an dem Drahte fest. Um ihnen eine vollkommen runde Gestalt zu geben, schneidet man, wie bei den Bleikugeln, den angeschmolzenen Hals mit einem Messer ab.

Die Trennung der absorbirbaren Gase und die Verbrennung können nicht wohl in demselben Gefäfse vorgenommen werden. Denn gesetzt, man habe Kohlensäure- und Kohlenoxydgas zu trennen, so ist es nicht zu vermeiden, dass von der eingeführten Kalihydratkugel kleine Mengen an der Innenseite des Eudiometers haften bleiben. Wollte man nun darauf in derselben Röhre das Kohlenoxydgas vermittelst Sauerstoffgas verbrennen, so würde von dem zurückgebliebenen Kali augenblicklich eine kleine Menge der neugebildeten Kohlensäure absorbirt werden, welche dann auf keine Weise mehr in Rechnung gebracht werden könnte.

Fig. 50.



Diesem Uebelstande begegnet Bunsen durch Anwendung eines besonderen kürzeren Eudiometers von etwa 200 Millimeter Länge, dessen unteres Ende ein wenig umgebogen ist. Es ist in beistehender Fig. 50 abgebildet. Diese Röhre, welche keine eingeschmolzenen Platindrähte hat, dient zur successiven Trennung aller absorbirbaren Gase, namentlich der schweflichten Säure, der Kohlensäure, des Chlorwasserstoffgases, des Kohlenwasserstoffs im Maximum von Kohle, des Sauerstoffs und anderer. Erst wenn diese entfernt sind, wird der Rückstand, welcher aus Stickstoffgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle und anderen verbrennbaren Gasen bestehen kann, in das zur Verbrennung bestimmte Eudiometer übergefüllt

(S. 854); übrigens braucht nur ein Theil des Rückstandes angewandt zu werden.

Man lässt in diese kleine Röhre, nachdem sie mit Quecksilber angefüllt und vorher mit einem Wassertropfen befeuchtet ist (S. 860), so viel Gas eintreten, dass es darin ein Volumen von etwa 100 bis 130 Millimeter Länge erfüllt.

Zunächst wird die Kohlensäure durch eine Kugel von Kalihydrat, welche vor dem Einbringen mit Wasser angefeuchtet sein muss, absorbirt. Um die Absorption zu beschleunigen, wendet man am liebsten solche Kalikugeln an, welche aufser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthalten. So lange die Kugel sich im Eudiometer befindet, darf das andere Ende des Drahts niemals über die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne hervorragen, weil dem Drahte entlang, welcher nicht vom Quecksilber benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der äufseren Luft unfehlbar eintreten würde. Nach beendeter Absorption ist das rückständige Gas durch das Kalihydrat zugleich getrocknet und als trockenes zu berechnen.

Es erfolgt dann die Abscheidung des Kohlenwasserstoffgases im Maximum von Kohle auf die oben S. 916 beschriebene Weise.

Sodann muss die Menge des im Gasgemenge enthaltenen Sauerstoffgases bestimmt werden. Unter allen Methoden giebt die S. 856 ausführlich beschriebene, die Verbrennung vermittelst Wasserstoffgases, die genauesten Resultate. Sie ist jedoch besonders nur in den Fällen anwendbar, wenn neben dem Sauerstoff keine brennbaren Gase, die aufserdem bestimmt werden sollen, vorhanden sind. Ist dies aber der Fall, so muss man sich mit einer an einem Platindrahte befestigten Phosphorkugel behelfen, und sie auf die S. 862 beschriebene Weise anwenden. *) Zuletzt werden noch die phosphorichtsauren Dämpfe durch eine zuvor befeuchtete Kalikugel absorbirt, und das Gas im trockenen Zustande gemessen.

Die beschriebene Reihefolge der Absorptionen ist nicht die einzige, welche gewählt werden kann. Oft ist es zweckmäfsiger, das Kohlenwasserstoffgas im Maximum von Kohle zuerst statt der Kohlensäure, dann diese und zuletzt den Sauerstoff zu bestimmen. In diesem Falle muss aber das anfängliche Gasvolumen durch eine Chlorcalciumkugel erst entwässert werden, weil das Absorptionsvermögen der rauchenden Schwefelsäure durch Aufnahme von Wasserdämpfen bedeutend vermindert wird.

*) [illegible]

Wenn jenes Gasgemenge zugleich etwa noch Chlorwasserstoffgas enthalten sollte, so würde man dies durch eine Kugel von möglichst wasserhaltigem krystallisirten phosphorsauren Natron oder von Borax zuerst bestimmt haben müssen.

Die Zusammensetzung der rückständigen Gase, welche aus Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehen, wird durch Verbrennen mit Sauerstoff im grofsen Eudiometer ermittelt.

In das zuvor befeuchtete grofse Eudiometer (S. 860) lässt man über Quecksilber so viel von den im kleinen Eudiometer nach den Absorptionen zurückgebliebenen Gasen eintreten, dass sie über der Quecksilbersäule ein Volumen von 120 bis 150 Millimeter Länge einnehmen.

Dieses Volumen wird mit Beobachtung aller bereits erwähnten Vorsichtsmafsregeln genau gemessen und darauf mit etwa dem Doppelten von Sauerstoffgas gemengt, das man nach dem S. 906 beschriebenen Verfahren entwickelt.

Das neue Volumen wird nach dem Messen durch den elektrischen Funken entzündet. Obgleich, wenn das Gemenge sehr reich an Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle ist, die Explosion sehr stark und mit solcher Wärmeentwickelung begleitet sein kann, dass sich im Innern der Röhre Quecksilber sublimirt, und dabei die Wände mit einer schwarzen, undurchsichtigen Metallhaut überzieht, und dass man der vollen Kraft beider Hände bedarf, um das Eudiometer fest auf die Cautschuckplatte nieder zu drücken, so hält doch jedes gute Eudiometer den starken Druck, ohne zu zerspringen, aus.

Nach der Verbrennung, nachdem man unter den S. 858 angeführten Vorsichtsmafsregeln das Volumen des rückständigen Gases, aber erst wenigstens nach einer Stunde abgelesen hat, wird die durch die Verbrennung erzeugte Kohlensäure durch eine angefeuchtete Kugel von Kalihydrat absorbirt. Das verminderte Volumen wird dann abermals gemessen, und in dem (trockenen) Gasgemenge, das nur noch aus Stickstoffgas und dem überschüssigen Sauerstoffgas bestehen kann, letzteres durch Verbrennung mit Wasserstoffgas nach dem oben S. 857 beschriebenen Verfahren, oder durch Absorption vermittelst einer Phosphorkugel bestimmt.

Durch die Verbrennung mit Sauerstoffgas ist die Kohle des Kohlenoxydgases und des Kohlenwasserstoffgases in Kohlensäure, der Wasserstoff des letzteren Gases und das freie im Gas-

gemenge enthalten gewesene Wasserstoffgas in Wasser verwandelt worden. Das freie Wasserstoffgas und das Kohlenoxydgas gebrauchen die Hälfte ihres Volumens an Sauerstoffgas zur Verbrennung, das Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle aber das Doppelte seines Volumens zur gänzlichen Oxydation seiner Bestandtheile.

Bezeichnet man nun die Gesammtmenge der brennbaren Gase mit m, das verzehrte Sauerstoffgas mit s, und die gebildete Kohlensäure mit k, ferner die unbekannte Menge des Wasserstoffs, des Kohlenoxyds und des Kohlenwasserstoffs im Minimum von Kohle respective mit a, b und c, so hat man (Siehe Poggendorff's Annal. Bd. 46. S. 622.):

$$a + b + c = m$$
$$\tfrac{1}{2} a + \tfrac{1}{2} b + 2 c = s$$
$$b + c = k,$$

woraus

$$a = m - k$$
$$b = k - \tfrac{1}{3} (2 s - m)$$
$$c = \tfrac{1}{3} (2 s - m).$$

Bei diesen Berechnungen können indessen oft so bedeutende Fehler vorfallen, dass die Resultate sehr von der Wahrheit abweichen. Dies ist namentlich der Fall, wenn man nicht mit völliger Bestimmtheit weifs, ob jene Gase wirklich in dem zu untersuchenden Gasgemenge, und ob sie die alleinigen in demselben sind. Ist eine auch nur geringe Menge von Kohlensäure in dem Gasgemenge bei dem ersten Theile der Untersuchung nicht ganz vollständig durch Kalihydrat absorbirt worden, oder enthält das Gasgemenge Dämpfe von flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen auch nur in geringer Menge, so sind dies Quellen von bedeutenden Fehlern.

Die beste Controle für das gefundene Resultat ist die, dass, wenn man die Werthe für a, b und c gefunden hat, sie die ersten Gleichungen erfüllen müssen. Ist dies nicht der Fall, so muss irgend ein Fehler vorgefallen sein.

Es ist oben S. 919 angeführt worden, dass durch flüssige Absorptionsmittel nicht die genauesten Resultate erhalten werden können. Wenn sie aber auch nur annähernde Resultate geben, so sind doch diese jedenfalls sicherer, und selbst wenn man auch nicht mit grofser Bestimmtheit weifs, welche Gase in einem Gasgemenge enthalten sind, so kann doch durch gewisse

Absorptionsmittel die Gegenwart und sehr annähernd auch das Volumen gewisser Gase unzweideutig ermittelt werden.

So ist es namentlich anzurathen, in einem Theile des Gasgemenges, das nach Anwendung von Absorptionsmitteln, durch Verpuffung vermittelst Sauerstoffs untersucht werden soll, und das aus Kohlenoxydgas, aus Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohle, aus Wasserstoffgas und aus Stickstoffgas bestehen kann, sich sicher von der Gegenwart des freien Wasserstoffgases durch Absorptionsmittel zu überzeugen, und zugleich das Volumen, wenigstens sehr annähernd, wenn auch nur zur Controle zu bestimmen. Man thut dies nach einer von Poggendorf angegebenen Methode, die ausführlich Thl. I, S. 934 beschrieben worden ist. Hiernach erhält man bei Gegenwart von Kohlenoxydgas zwar wohl ein etwas gröfseres Volumen von Wasserstoffgas als in dem Gasgemenge enthalten ist, weil das Kohlenoxydgas sich in Kohlensäure verwandelt, die zum Theil von der Flüssigkeit absorbirt wird; aber diese Umwandlung des Kohlenoxydgases geschieht sehr langsam (Thl. I, S. 936), und es würde dadurch gar keine Raumverminderung stattfinden, wenn man eine Sperrflüssigkeit anwenden könnte, die keine Kohlensäure zu absorbiren im Stande wäre.

Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Phosphor. — Die Zusammensetzung der gasförmigen Verbindungen des Phosphors mit dem Wasserstoff ist auf die Weise gefunden worden, dass man sie über die Schwefelverbindungen des Kupfers, des Nickels, des Kobalts und des Eisens, oder über die Chlorverbindungen dieser Metalle leitete, während diese durch eine sehr geringe Hitze erwärmt wurden. Es bildeten sich dadurch die Phosphorverbindungen der genannten Metalle, während Schwefel- oder Chlorwasserstoffgas entwich. Die Schwefel- und Chlorverbindungen wurden in Kugelröhren gelegt, und das Phosphorwasserstoffgas im Uebermaafs so lange darüber geleitet, bis nicht die mindeste Entwickelung von Schwefel- oder von Chlorwasserstoffgas mehr bemerkt werden konnte. Die verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases wurden sorgfältig durch Chlorcalcium getrocknet; das Gas wurde erst in eine Vorlage geleitet, die Chlorcalcium enthielt, und dann durch eine an 4 Fufs lange Röhre, die mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt worden war.

Die angewandten Schwefel- oder Chlorverbindungen waren

vor dem Versuche in der Kugelröhre genau gewogen worden. Das Gewicht des erhaltenen Phosphormetalls gab die Zusammensetzung desselben, da es vollständig zersetzt war, und keine Spur von Schwefel oder von Chlor mehr enthielt. Die Analysen des Phosphormetalles bestätigten jedesmal die berechnete Zusammensetzung.

Der Schwefel und das Chlor der angewandten Verbindungen hatten sich mit dem Wasserstoff des Phosphorwasserstoffgases vollständig in Schwefel- und in Chlorwasserstoffgas verwandelt, und keine anderweitigen Verbindungen mit Phosphor oder mit Wasserstoff gebildet. Wurde das bei der Zersetzung eines Chlormetalls durch gasförmiges Phosphorwassertoff entstandene Chlorwassertoffgas in sehr verdünntes Ammoniak geleitet, mit der Vorsicht, dass nichts von den Nebeln des entstandenen Chlorammoniums entweichen konnte, und darauf die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, und mit salpetersauren Silberoxyd gefällt, so wurde gerade die Menge von Chlorsilber erhalten, die dem Chlorgehalte des angewandten Chlormetalls genau entsprach.

Auf diese Weise konnte die richtige Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases aufgefunden werden, wenn dasselbe auch mit sehr vielem freien Wasserstoffgase gemengt war, wie dies immer der Fall ist, wenn man es durch Kochen von Phosphor mit einer Auflösung oder Mengung eines Alkalihydrats oder eines Hydrates einer alkalischen Erde kocht, oder es durch Erhitzen der unterphosphorichtsauren Salze bereitet (Thl. I. S. 497). Denn die meisten Schwefelmetalle, namentlich die Schwefelverbindungen der oben genannten Metalle, werden selbst bei sehr erhöhten Temperaturen durch freies Wasserstoffgas nicht verändert, und die Chlormetalle jener Metalle wenigstens nicht bei der angewandten Temperatur und bei überschüssigem Phosphorwasserstoffgas. Aber sicherer erhält man dann immer die Zusammensetzung der Gase, wenn Schwefelmetalle zur Zersetzung angewandt werden.

Will man in einem Phosphorwasserstoffgas die Menge des Phosphors und des Wasserstoffs zugleich bestimmen, so leitet man es, nachdem es durch Chlorcalcium sorgfältig getroknet worden ist, zuerst durch eine Röhre, die fein zertheiltes metallisches Kupfer enthält, und bis zur Rothgluth gebracht worden ist. Es verbindet sich der Phosphor mit dem Kupfer, und der Wasserstoff wird frei. Die Röhre mit dem metallischen Ku-

pfer wird mit einer zweiten Röhre verbunden, welche trockenes Kupferoxyd enthält. Wird auch diese zur Rothgluth gebracht, so wird Wasser gebildet, das durch eine mit Chlorcalcium angefüllte Röhre, welche mit der Röhre, die das Kupferoxyd enthält, verbunden ist, absorbirt werden muss. Die Röhre mit dem metallischen Kupfer ist vor dem Versuche gewogen worden; ihre Gewichtszunahme nach dem Versuche giebt die Menge des Phosphors im Gase. Da aber die Röhre, wenn sie durch Kohlenfeuer zum Glühen gebracht worden wäre, nach dem Versuche nicht mit Genauigkeit gewogen werden könnte, so erhitzt man sie durch eine Alkoholflamme. (Man kann dazu eine Alkohollampe anwenden, wie sie weiter unten bei der Analyse organischer Substanzen beschrieben wird.) Die Röhre, welche mit Kupferoxyd angefüllt worden ist, braucht nicht vor dem Versuche gewogen zu werden, wohl aber die mit ihr verbundene Chlorcalciumröhre, welche das Wasser aufnimmt.

Nachdem man auf diese Weise das Phosphorwasserstoffgas durch die glühenden Röhren mit Kupfer und Kupferoxyd geleitet hat, treibt man nach noch nicht völligem Erkalten durch getrocknetes Kohlensäuregas oder Stickstoffgas alles Wassergas in die Chlorcalciumröhre. Aus dem erhaltenen Wasser berechnet man den Wasserstoff, der mit dem gefundenen Phosphor verbunden war.

Auf diese Weise findet man aber nicht nur den Wasserstoffgehalt des Gases, sondern zugleich auch den freien Wasserstoff, der sehr häufig mit den verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases gemengt ist.

Das Volumen des in reinem Phosphorwasserstoffgase enthaltenen Wasserstoffgases kann auf die Weise gefunden werden, dass man in einem genau gemessenen Volumen des Gases über Quecksilber ein Stückchen Eisen oder besser Kupfer erhitzt. Man bedient sich dazu einer ähnlich gekrümmten Röhre, wie sie S. 852 abgebildet ist. Die Erhitzung muss aber sehr lange fortgesetzt werden, und zwar so lange, bis keine Vermehrung des Volumens mehr stattfindet. Das Metall verbindet sich mit dem Phosphorgehalt des Gases, und das frei gewordene Wasserstoffgas nimmt nach dem Versuche das anderthalbfache vom Volumen des angewandten Phosphorwasserstoffgases ein.

Die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffgases kann man, wenn man das Volumen des in ihm enthaltenen Wasserstoffgases kennt, sicher durch das specifische Gewicht desselben

bestimmen. Enthält aber das Gas freies Wasserstoffgas, so kann man das Volumen desselben finden, wenn man nach der Bestimmung des specifischen Gewichts das Phosphorwasserstoffgas durch eine von den metallischen Auflösungen absorbiren lässt, die dasselbe gänzlich auflösen, während sie auf Wasserstoffgas nicht wirken, dessen Volumen dann gefunden werden kann.

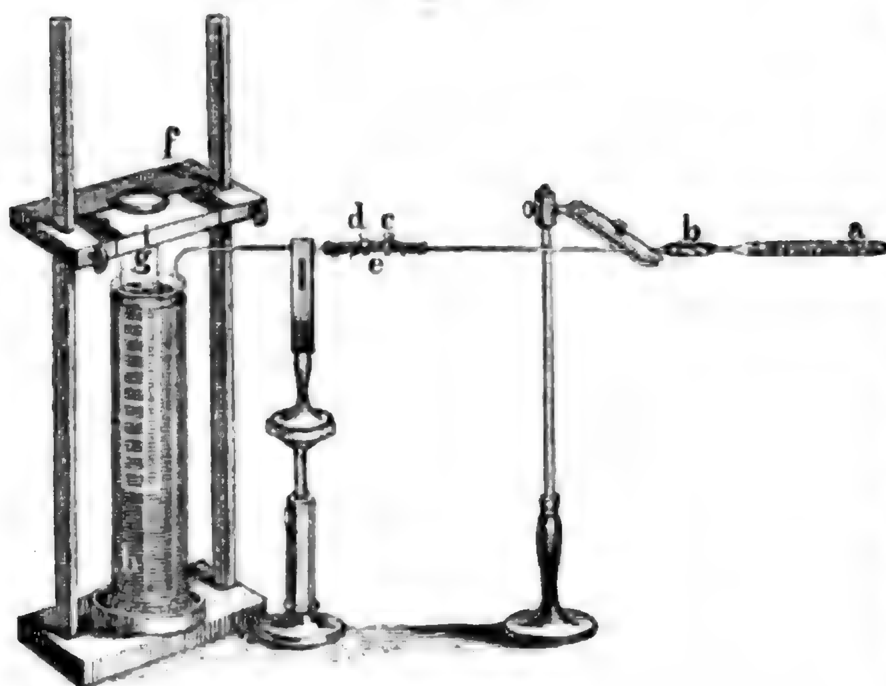
Bestimmt man aber das specif. Gewicht der verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases auf die Weise, wie man das von andern Gasarten zu bestimmen pflegt, so ist dies mit sehr vielen Schwierigkeiten und, wegen der explodirenden Eigenschaften des Gases, mit nicht geringer Gefahr verbunden, wie man denn bei allen Untersuchungen mit diesem Gase die höchste Vorsicht anwenden muss.

Man kann aber das specifische Gewicht der verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases, und zugleich das Volumen des in ihnen gemengt enthaltenen freien Wasserstoffgases bestimmen, wenn man dasselbe aus einer gewogenen Menge einer festen oder flüssigen Substanz entwickelt, darauf das Volumen des erhaltenen Gases, sowie das des damit gemengten Wasserstoffgases, und endlich das Gewicht des Gases durch die Gewichtsverminderung bestimmt, welche die angewandte Substanz durch den Versuch erlitten hat. Eine ähnliche Methode hat **Buff** zur Bestimmung des specifischen Gewichts bei anderen Gasen angewandt.

Bei den in dieser Beziehung angestellten Versuchen wurden als Substanzen, aus welchen Phosphorwasserstoffgas entwickelt werden kann, unterphosphorichtsaure Salze und das Hydrat der phosphorichten Säure gewählt. Erstere entwickeln durchs Erhitzen das Phosphorwasserstoffgas mit Wasserstoffgas gemengt im selbstentzündlichen Zustande, letzteres giebt ein nicht von selbst entzündliches Gas von reiner Beschaffenheit.

Von den unterphosphorichtsauren Salzen wurde besonders unterphosphorichtsaure Kalkerde angewandt. Sie wurde so viel wie möglich von ihrem Krystallisationswasser befreit, und dann in eine Glasröhre *a*, Fig. 51. (s. f. S.) gethan, welche an einem Ende zugeschmolzen war. Unmittelbar oberhalb des Salzes wurde das Glas durch Ausziehen sehr verengt, und in die darauf folgende Erweiterung *b* werden einige Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium gebracht, um die sehr geringe Menge von Wasser, welche bei dem Erhitzen der unterphosphorichtsauren Kalkerde entweicht, zu absorbiren. Oberhalb

Fig. 51.

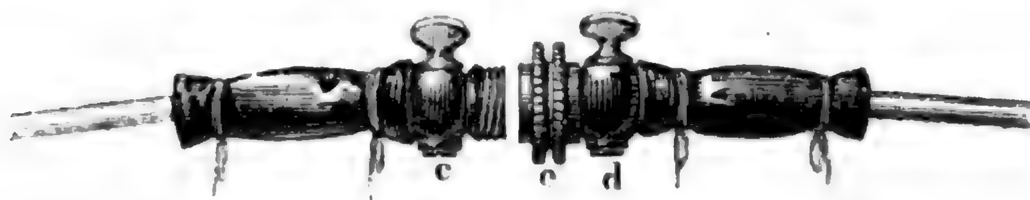



des Chlorcalciums wurde wiederum die Glasröhre durch Ausziehen sehr verengt, so dass der Durchmesser nicht mehr als ein oder zwei Linien betrug. Diese verengte Röhre wurde in einer Entfernung von ungefähr zwei bis drei Fufs vom Chlorcalcium abgeschnitten. Sie wurde darauf vermittelst einer Cautschuckröhre mit einem kleinen, nicht mehr als $1\frac{1}{2}$ Gramme wiegenden Hahn von Messing, *c*, verbunden. Das Ganze wog ungefähr 50 Gramme, und enthielt so viel unterphosphorichtsaure Kalkerde, dass daraus durch Erhitzung ein Cylinder, der etwas mehr als 1200 Cubikcentimeter fasste, zwei bis dreimal mit Phosphorwasserstoffgas gefüllt werden konnte.

Der messingene Hahn *c* konnte durch eine Mutter vermittelst einer Ueberwurfsschraube *e* mit einem andern Hahne von Messing *d* verbunden werden. Der Zwischenraum zwischen den beiden Hahnen war möglichst klein, so dass er nur eine Luftblase von der Gröfse einer kleinen Erbse fassen konnte. Vermittelst einer Cautschuckröhre wurde die zweite Schraube *d* mit einer Glasröhre verbunden, die auf die Weise wie im Apparate S. 821 gekrümmt worden war. Die gekrümmte Röhre wurde in einen grofsen stehenden Cylinder *h* geleitet, der mit Quecksilber gefüllt war, in welchem ein graduirter Cylinder *g*, der etwas mehr als 1200 Cubikcentimeter Inhalt hatte, über die Mündung der Glasröhre gesetzt wurde.

In der beistehenden Figur 52 sind die beiden Hähne *c* und

Fig. 52.



*d*, sowie die Ueberwurfsschraube *e* in natürlicher Gröfse abgebildet. Der Hahn *c* ist an der Röhre mit der unterphosphoricht-sauren Kalkerde befestigt. Wurde er mit dem Hahne *d* verbunden, so wurde eine kleine Lederscheibe in die Mutter des Hahnes *c* gelegt.

Nachdem der Hahn *d* geöffnet war, wurde der graduirte Cylinder *g* heruntergedrückt, so dass nur zwischen 5 bis 10 Cubikcentimeter atmosphärischer Luft in demselben blieben. Der Hahn wurde darauf geschlossen, und vermittelst einer Cautschuckröhre mit einem Wasserstoffgasapparate in Verbindung gebracht. Durch das Oeffnen des Hahns füllte sich der graduirte Cylinder mit getrocknetem Wasserstoffgase. Das Wasserstoffgas wurde darauf nach Entfernung des Wasserstoffgasapparats und nach Oeffnung des Hahns durch Herunterdrücken des graduirten Cylinders *g* bis ungefähr auf 5 bis 10 Cubikcentimeter entfernt. Er wurde darauf von Neuem mit Wasserstoffgas gefüllt und wieder entleert. Nachdem diese Operation sechs bis sieben Mal wiederholt worden war, konnte man annehmen, dass die zuletzt zurückbleibenden Antheile des Wasserstoffgases frei von atmospharischer Luft waren.

Es wurde darauf die Röhre *a* mit der unterphosphoricht-sauren Kalkerde zuerst sehr gelinde erhitzt, bis dass das Gas, welches aus dem mit dieser Röhre verbundenen Hahne *c*, nachdem er geöffnet war, ausströmte, sich von selbst entzündete Schnell wurde dann dieser Hahn *c* vermittelst der Ueberwurfsschraube *e* mit dem zweiten Hahne *d* verbunden, der geöffnet wurde, worauf das Phosphorwasserstoffgas in den graduirten Cylinder *g* strömte. Nachdem derselbe beinahe gefüllt worden war, liefs man bei geöffneten Hähnen den ganzen Apparat vollständig erkalten.

Nachdem nun das Gas im Cylinder *g* mit der äufsern atmosphärischen Luft ins Gleichgewicht gesetzt worden war, wurden die Hähne geschlossen, und die Röhre mit der unterphosphorichtsauren Kalkerde abgeschraubt. An der Mündung des Hahnes *c* hatte sich jedesmal durch das Verbrennen des ausströmenden Phosphorwasserstoffgases Phosphorsäure gebildet, welche abgewaschen wurde, worauf man das Messing auf das sorgfältigste trocknete. Die Röhre *a* wurde mit dem messingenen Hahne *c* gewogen.

Das im Cylinder *g* enthaltene Gas wurde darauf aus demselben durch Oeffnen des Hahnes *d* und Herunterdrücken des

Cylinders bis auf 5 bis 10 Cubikcentimeter entfernt. Diese wurden sorgfältig gemessen, darauf noch die Mündung des Hahns *d* sorgfältig von anklebender Phosphorsäure gereinigt, und durch die Ueberwurfsschraube *e* mit dem Hahne *c* und der Röhre mit unterphosphorichtsaurer Kalkerde *a* verbunden.

Durch langsames Erhitzen wurde nun ferner die unterphosphorichtsaure Kalkerde zersetzt. Das sich entbindende und im graduirten Cylinder *g* gesammelte Gas bestand aus Phosphorwasserstoffgas mit vielem Wasserstoffgas gemengt. Durch die zur Zersetzung des Salzes nöthige Hitze wird ein grofser Theil des Phosphorwasserstoffgases in Wasserstoffgas und in Phosphor zerlegt. Letzterer sublimirt sich in der Glasröhre. Nie wurde die Hitze so weit verstärkt, dass der Phosphor bis zu den Stücken des Chlorcalciums in *b* kommen konnte, gewöhnlich mengte er sich mit den vorderen Theilen der unterphosphorichtsauren Kalkerde, welche nicht erhitzt wurden. Dass daher oberhalb des Chlorcalciums die verengte Glasröhre zwei bis drei Fufs betrug, war eine unnöthige Vorsicht, die auch nur deshalb angewandt wurde, um dem Einwande zu begegnen, dass mit dem Gase auch eine wägbare Menge Phosphordampf in den Cylinder übergegangen sein könnte.

Nachdem eine hinreichende Menge des Gases sich entwickelt hatte, liefs man den Apparat bei geöffneten Hähnen vollständig erkalten. Das Gas im Cylinder *g* wurde darauf mit der äufsern Luft ins Gleichgewicht gebracht, die Hähne *d* und *c* geschlossen, die Röhre *a* mit dem geglühten Salze abgeschraubt und gewogen. Der Gewichtsverlust zeigte das Gewicht der erhaltenen Mengung von Phosphorwasserstoffgas und von Wasserstoffgas.

Das Volumen der Mengung wurde sorgfältig gemessen, und darauf eine verdünnte metallische Auflösung zu dem Gasgemenge gelassen, um das Phosphorwasserstoffgas zu absorbiren. Von allen Thl. I, S. 494 angeführten Auflösungen passt, da über Quecksilber gearbeitet wurde, die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds am besten, obgleich sie gerade das Phosphorwasserstoffgas bei weitem schwerer und langsamer zersetzt, als alle übrigen Metalloxydauflösungen. Die Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds war durch längeres Kochen von aller atmosphärischen Luft befreit worden. Nach ungefähr 36 Stunden war durch diese Auflösung alles Phosphorwasserstoffgas absorbirt und reines Wasserstoffgas zurückgelassen worden. Wurde

nun das rückständige Gas gewaschen, so ergab sich durch den Verlust das Volumen des absorbirten Phosphorwasserstoffgases, und da nun aus dem Volumen des rückständigen Wasserstoffgases das Gewicht desselben berechnet werden konnte, so ergab sich das Gewicht des erhaltenen Phosphorwasserstoffgases aus dem Gewichtsverluste, den die unterphosphorichtsaure Kalkerde erlitten hatte, nach Abzug des Gewichts vom Wasserstoffgas.

Das erhaltene Gemenge von Phosphorwasserstoffgas und von Wasserstoffgas wurde als vollkommen trocken betrachtet, da es über Chlorcalcium geleitet worden. Das nach Absorption des Phosphorwasserstoffgases erhaltene Wasserstoffgas dagegen wurde für vollkommen feucht angenommen, da es längere Zeit in Berührung mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gewesen war. Es wurde ferner die Höhe der Säule dieser Auflösung gemessen, und angenommen, dass sie auf das Gas einen Druck ausübe, wie eine eben so hohe Säule Wasser. Beide Annahmen sind zwar nicht ganz richtig, aber die beiden Fehler, welche dadurch entstehen konnten, heben sich wohl ziemlich auf, denn obgleich die sehr verdünnte Kupferoxydauflösung nach der Absorption des Wasserstoffgases ein gröſseres specifisches Gewicht als Wasser hat, so haben auch andererseits die Dämpfe dieser Auflösung eine geringere Tension als die des Wassers.

Da durch Erzeugung des Phosphorkupfers der graduirte Cylinder inwendig an den Stellen, wo sich dasselbe abgelagert hatte, ganz undurchsichtig geworden war, so musste derselbe bedeutend gehoben werden, um die Eintheilung des Cylinders und um die Gränze zwischen der Kupferoxydauflösung und dem Quecksilber deutlich wahrnehmen zu können. Die Höhe der innern Quecksilbersäule wurde, wie sich von selbst versteht, genau gemessen.

Wenn die Menge der unterphosphorichtsauren Kalkerde zu zwei Versuchen hinreichte, so wurde für den zweiten Versuch der Cylinder mit Wasserstoffgas auf die oben erwähnte Art mehrmals gefüllt, und nach der letzten Füllung einige Cubikcentimeter Wasserstoffgas in demselben gelassen. Es wurde dann das durch Erhitzung erhaltene Gasgemenge in den Cylinder gebracht, ohne es, wie bei dem ersten Versuche, aus demselben noch einmal daraus zu entfernen.

Um auf ähnliche Weise das Phosphorwasserstoffgas, welches durchs Erhitzen aus der wasserhaltigen phosphorichten

Säure erzeugt wird, zu untersuchen, wurde letztere in eine kleine Retorte, und zwar von grünem Glase gebracht, weil dieses nicht so leicht von der schmelzenden Phosphorsäure angegriffen wird wie weifses Glas. Das entwickelte Gas ging durch eine Röhre, die noch mehr Chlorcalcium enthielt, als zur Absorption des Wassers nothwendig war. Sowohl die kleine Retorte, als auch die damit verbundene Röhre mit Chlorcalcium wurden sorgfältig vor und nach dem Versuche gewogen. Sehr oft wurde dieselbe Menge der phosphorichten Säure zu zwei und auch wohl zu drei Versuchen angewandt.

Es ist gefährlich, und führt dabei nur zu sehr ungenauen Resultaten, wenn man die verschiedenen Modificationen des Phosphorwasserstoffgases durch Sauerstoffgas wie andere brennbaren Gasarten zu verbrennen sucht. Wird in das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas Sauerstoff nach und nach geleitet, so wird durch jede Blase eine Verbrennung hervorgebracht, aber es setzt sich Phosphor ab. Bringt man aber mit einem Male bedeutendere Mengen von Sauerstoff zum Phosphorwasserstoffgase, so können dadurch die gefährlichsten Explosionen entstehen. Man thut deshalb besser, das Phosphorwasserstoffgas nach und nach blasenweise in einen Ueberschuss von Sauerstoffgas zu leiten; aber auch diese Methode ist gefährlich, und giebt keine genauen Resultate, da ungeachtet des Ueberschusses von Sauerstoffgas der Phosphor nicht immer vollständig zu Phosphorsäure oxydirt wird, und oft selbst Phosphor sich absetzt.

Leitet man das nicht selbst entzündliche Gas in eine Röhre, welche Sauerstoffgas enthält, so entzündet sich jede Blase des hineingeleiteten Gases von selbst, wenn das Sauerstoffgas innerhalb der Röhre nach dem Stande des Quecksilbers einen geringeren Druck hat, als die äufsere atmosphärische Luft. Aber da das hineingeleitete Phosphorwasserstoffgas hierbei vor der Entzündung nicht überall in voller Berührung mit dem Sauerstoffgas gewesen war, so ist immer die Verbrennung nur unvollständig, und man bemerkt einen Absatz von Phosphor.

Mengt man aber in nicht hohen Röhren das Phosphorwasserstoffgas mit Sauerstoffgas über Quecksilber, so entzündet es sich nicht von selbst, wenn der Druck auf das Quecksilber dem der atmosphärischen Luft gleich ist. Hat man auf diese Weise das zu untersuchende Gas mit ungefähr 3 Theilen Sauerstoffgas gemengt, und einige Zeit über Quecksilber stehen lassen, so kann man blasenweise diese Mengung in Sauerstoffgas leiten, das in

einer Röhre enthalten ist, in welcher das Quecksilber höher steht, als aufserhalb derselben, ohne dass eine Selbstentzündung erfolgt. Man kann dann, wenn man eine etwas gekrümmte Röhre angewandt hat, durch die Flamme einer Spirituslampe ohne Gefahr eine kleine Menge des Gasgemenges in Sauerstoffgas vollständig verbrennen. Wenn man indessen darauf das Ganze sehr lange hat vollständig erkalten lassen, so entzündet sich dann jedesmal die zweite Menge des zu dem Sauerstoffgase hineingeleiteten Gasgemenges von Phosphorwasserstoffgas und Sauerstoffgas von selbst, und es ist trotz aller Vorsicht dann schwer, bei oft hineingeleiteten Mengen eine Zertrümmerung der Röhre zu vermeiden.

Bestimmung der Verbindungen des Wasserstoffs mit dem Schwefel. — Die gasförmige Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, das Schwefelwasserstoffgas, wird seiner Menge nach auf die S. 462 beschriebene Weise bestimmt. Will man das Volumen desselben in einem Gasgemenge bestimmen, so kann man es durch verschiedene Substanzen vollständig absorbiren lassen. Am besten geschieht die Absorption wie bei der des Kohlensäuregases durch Kalihydrat, welches man an einen dünnen Platindraht befestigt, durch das Quecksilber in das Gasgemenge bringt; das Schwefelwasserstoffgas wird dadurch vollständig absorbirt.

Das Volumen des Wasserstoffs im Schwefelwasserstoffgase bestimmt man, wenn man in einer gekrümmten Glasröhre, (wie sie S. 852 abgebildet worden), die mit einem bestimmten Volumen von Schwefelwasserstoffgas gefüllt ist, ein Stückchen Zinn oder Kupfer erhitzt. Es verwandelt sich dasselbe in Schwefelmetall, während Wasserstoff frei wird. — Man darf zu diesem Versuche nicht Kalium wählen, da dieses sich in eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelwasserstoff verwandeln würde.

Auch muss man das Metall ziemlich lange mit der Spirituslampe erhitzen. Nach Beendigung des Versuches sieht man, dass die ganze Menge des Schwefelwasserstoffgases zersetzt worden ist, wenn eine hineingebrachte Kugel von schwach befeuchtetem Kalihydrat nichts vom Gase mehr absorbirt. Findet noch eine Absorption Statt, so war noch nicht die ganze Menge des Schwefelwasserstoffgases zersetzt.

Wenn man in dem Schwefelwasserstoffgase die Menge des Schwefels und des Wasserstoffs zugleich bestimmen will, so kann man das Schwefelwasserstoffgas erst durch eine Röhre mit

metallischem Kupfer, und dann durch eine Röhre mit Kupferoxyd, welche mit einer Chlorcalciumröhre verbunden ist, leiten, welche beide bis zur Rothgluth erhitzt werden. Das metallische Kupfer verbindet sich mit dem Schwefel des Schwefelwasserstoffgases, und das Kupferoxyd bildet mit dem Wasserstoff des Gases Wasser, welches von dem Chlorcalcium aufgenommen wird. Das Verfahren ist übrigens dasselbe, wie bei der Untersuchung des Phosphorwasserstoffgases (S. 925).

Ist das Schwefelwasserstoffgas mit freiem Wasserstoffgase gemengt, so bildet auch das letztere Wasser durch die Einwirkung auf das Kupferoxyd.

Wegen der Löslichkeit des Schwefelwasserstoffgases in Wasser müssen die Versuche mit Gasgemengen, welche dasselbe enthalten, über Quecksilber angestellt werden. Hier tritt aber der unangenehme Umstand ein, dass wenn Schwefelwasserstoffgas sehr lange über Quecksilber steht, es eine theilweise Zersetzung erleidet. Es bildet sich nämlich etwas Schwefelquecksilber und freies Wasserstoffgas, wodurch aber das ursprüngliche Volumen des Gases keine Veränderung erleidet.

Durch befeuchtetes Kalihydrat kann das Schwefelwasserstoffgas von sehr vielen Gasarten getrennt werden, mit denen es in einem Gasgemenge enthalten sein kann, namentlich von dem Wasserstoffgase, mit welchem es wohl am häufigsten gemengt vorkommt, und überhaupt von den Gasarten, welche Thl. I, S. 926 unter 1 bis 11 aufgeführt worden sind.

Vom Kohlensäuregase trennt man das Schwefelwasserstoffgas, nach Gay-Lussac, durch Mangansuperoxyd. Nachdem man das Gemenge beider gemessen, nimmt man einen Glasstab, der etwas länger ist als die graduirte Glasröhre, in welchem die Gase enthalten sind. Bis zu ungefähr dem dritten Theil seiner Länge überzieht man den Glasstab mit Kleister, wälzt ihn darauf in fein gepulvertes Mangansuperoxyd, das auf dem Kleister haften bleibt, und bringt das überzogene Ende des Glasstabes in die Glasröhre. In einigen Minuten ist das Schwefelwasserstoffgas vollständig absorbirt. Wenn zu viel Schwefelwasserstoffgas vorhanden ist, kann man den Glasstab herausziehen, ihn von Neuem überziehen, und ihn zum zweiten Male in die Glasröhre bringen. Das Kohlensäuregas bleibt zurück, und kann seinem Volumen nach bestimmt werden.

Vom Chlorwasserstoffgas trennt man das Schwefelwasser-

stoffgas durch Borax. Dieser absorbirt langsam das Chlorwasserstoffgas, wenn man ihn in Stücken anwendet.

In seiner Auflösung in Wasser bestimmt man den Schwefelwasserstoff durch mehrere Metalloxydauflösungen, deren Metalle dadurch in Schwefelverbindungen verwandelt werden können. Man kann sich hierzu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und von Kupferchlorid bedienen; weniger gut ist es, essigsaures Bleioxyd hierzu anzuwenden. Hat man das Schwefelmetall durch Filtration abgesondert, so braucht es gar nicht ausgewaschen zu werden, sondern man oxydirt es vollständig durch rauchende Salpetersäure, oder (das Schwefelkupfer) durch Königswasser, und fällt die entstandene Schwefelsäure durch ein Baryterdesalz als schwefelsaure Baryterde. Da bei der Oxydation des Schwefelbleis sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd bildet, so ist die Anwendung des essigsauren Bleioxyds nicht anzurathen.

Diese Methode ist jedenfalls derjenigen vorzuziehen, nach welcher aus dem Gewichte des Schwefelmetalls die Menge des Schwefelwasserstoffs berechnet wird. Denn oft können bei einem Ueberschusse des Metallsalzes (namentlich bei einzelnen Chlormetallen) unlösliche Verbindungen von demselben mit Schwefelmetall zugleich sich fällen (S. 572), wodurch ein ganz unrichtiges Resultat erhalten wird.

Analyse der organischen Substanzen. — Die Kenntniss von der Zusammensetzung der organischen Substanzen hat besonders in neueren Zeiten ein grofses wissenschaftliches Interesse erhalten. Die Methode der Zerlegung selbst ist auch, besonders durch Liebig's Bemühungen, zu einer hohen Stufe der Vollkommenheit gebracht worden.

Es kann in diesem Handbuche nicht von der Zerlegung der organischen Körper in ihre sogenannten näheren Bestandtheile die Rede sein, sondern es soll hier nur erörtert werden, wie man sie in ihre elementare Bestandtheile zerlegt.

Bestehen die organischen Substanzen nur aus Wasserstoff, Kohle und Sauerstoff, so geschieht die Zerlegung immer auf die Weise, dass man die Kohle einer gewogenen Menge der organischen Substanz in Kohlensäure, und den Wasserstoff in Wasser verwandelt. Nachdem man beide dem Gewichte nach bestimmt hat, berechnet man die Menge des Sauerstoffs aus dem Verluste. Man muss daher sicher überzeugt sein, dass aufser

den drei elementaren Bestandtheilen kein anderer in der Substanz enthalten ist.

Enthalten die organischen Substanzen zugleich noch Stickstoff, so wird bei der Oxydation derselben der Stickstoff nicht oxydirt, sondern entweder als Stickstoffgas gemessen, oder in Ammoniak verwandelt (S. 812).

Bei den ersten genauen Untersuchungen der organischen Substanzen, die von Gay-Lussac und Thénard, so wie von Berzelius angestellt wurden, wurde chlorsaures Kali zur Oxydation angewandt. Gay Lussac und Thénard wandten einen sinnreich erdachten Apparat an, um die Verbrennung ohne Gefahr bewerkstelligen zu können. Da man indessen nach dieser Methode das entstandene Wasser nicht unmittelbar wägen kann, sondern das Gewicht desselben nur aus dem Verluste berechnen muss, so lässt sich der Wasserstoffgehalt der Substanz nicht mit grofser Genauigkeit bestimmen Es haben daher die Erfinder selbst später diesen Apparat nicht mehr angewandt.

Berzelius bediente sich zuerst gläserner Verbrennungsröhren, wie man sie jetzt auch noch anwendet, in welchen er die organischen Substanzen entweder allein, oder häufiger an eine Base (gewöhnlich an Bleioxyd) gebunden, früher durch chlorsaures Kali, gemengt mit dem Zehn- bis Zwölffachen an Chlornatrium, später nach Gay-Lussac's Vorschlag durch Kupferoxyd verbrannte, worauf er das Gewicht des entstandenen Wassers und der Kohlensäure bestimmte.

Th. v. Saussure wandte zu den Analysen stickstofffreier Körper, statt des chlorsauren Kali's und des Kupferoxyds, das Sauerstoffgas an. Da dieses sein Volumen nicht ändert, wenn es sich in Kohlensäuregas verwandelt, so kann man aus der Raumveränderung nach der Verbrennung auf den Gehalt an Wasserstoff schliefsen.

Die Einrichtung, welche jetzt wohl von den meisten Chemikern, freilich mit mehr oder weniger Modificationen für die Elementaranalyse der organischen Substanzen angenommen worden ist, und welche sich als die einfachste und daher beste, bequemste und zweckmäfsigste bewährt hat, ist die von Liebig.

Der Gang der Analyse ist am einfachsten, wenn die organische Substanz blofs aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, oder blofs aus Kohle und Wasserstoff besteht. Die organischen Substanzen sind entweder vom festen, oder vom flüssigen Aggre-

gatzustande, sie sind ferner entweder gar nicht, oder schwer oder leicht flüchtig.

Sind sie vom festen Aggregatzustande und nicht sehr flüchtiger Natur, so wendet man zur Untersuchung eine Menge von 0,3 bis 0,5 Grammen an. Man nimmt um so mehr, je sauerstoffreicher die Substanz ist, und in dem Maafse weniger, als sie ärmer an Sauerstoff ist.

Besteht sie blofs aus Kohle und aus Wasserstoff, so braucht man nur 0,2 Gramme anzuwenden, und oft selbst weniger, wenn sie dabei sehr flüchtig ist.

Hat die Substanz die Eigenschaften einer Säure, so wendet man sie entweder in ihrem reinen Zustande als Hydrat an (denn wasserfreie organische Säuren giebt es sehr wenige), oder häufiger in Verbindung mit unorganischen Basen, nachdem man in diesen Verbindungen nach einer weiter unten zu erörternden Methode genau die Menge der feuerbeständigen Base, und daher die der organischen Substanz bestimmt hat. Früher bediente man sich, nach Berzelius Vorgang, fast immer nur der Verbindung der organischen Substanz mit Bleioxyd, und diese passt auch in vielen Fällen sehr gut zur Untersuchung, da man in ihr leicht die Menge des Bleioxyds bestimmen kann. Da aber das Bleioxyd mehr als die meisten anderen unorganischen Basen die Neigung hat, sich mit Säuren, namentlich mit organischen Säuren, in vielen Verhältnissen zu verbinden, so wählt man in den meisten Fällen besser eine andere starke Base, namentlich Silberoxyd, das nur in einem oder in wenigen bestimmten Verhältnissen sich mit Säuren zu Salzen verbindet, und dessen Salze auch leichter zu untersuchen sind, als die des Bleioxyds. Man kann auch die Verbindungen der meisten anderen unorganischen Basen wählen, aber nur nicht die mit den feuerbeständigen Alkalien und den alkalischen Erden. Denn diese Verbindungen verwandeln sich durch die Verbrennung in kohlensaure Salze, die, wenn sie auch mit einer grofsen Menge von Kupferoxyd gemengt sind, ihre Kohlensäure gar nicht oder nur zum Theil verlieren. Die Analysen dieser Verbindungen geben, jedenfalls aus diesem Grunde, nur falsche Resultate, und sind hinsichtlich der Bestimmung des Kohlegehalts ganz unbrauchbar.

Die wichtigste Bedingung ist, die organische Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit anzuwenden. Die gewöhnlichste Verunreinigung, von welcher namentlich die pulverförmigen organischen Substanzen, wie alle Pulver überhaupt, oft

schwer zu befreien sind, ist die hygroskopische Feuchtigkeit. Man muss die Substanz zum höchsten Grade der Trockenheit bringen, wenn man sie nicht mit einem bestimmten Wassergehalte anwenden kann. In letzterem Falle muss dann kein hygroskopisches Wasser in der zu untersuchenden Substanz enthalten sein.

Die Substanz wird immer, wenn sie gerieben werden kann, in gepulvertem Zustande angewandt, und in diesem dann zur vollkommnen Trockniss gebracht, wozu man sich der Methoden bedient, deren oben Erwähnung gethan worden ist. In vielen Fällen nämlich ist ein Luftbad oder das Wasserbad (S. 870) hinreichend, um alles Wasser zu entfernen, und nur, wenn das Wasser sich mit vieler Schwierigkeit entfernen lässt, wendet man die Methoden an, die S. 877 beschrieben worden sind.

Um nach dem Trocknen bestimmt von der vollkommnen Trockenheit der Substanz überzeugt zu sein, schüttet man eine kleine Menge derselben, nachdem sich ihr Gewicht nicht mehr verändert hat, in ein langes, schmales, vollkommen trockenes Reagensglas, und setzt diese vermittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe einer solchen Temperatur aus, dass sie dadurch noch nicht zersetzt werden kann. Bemerkt man dann durchaus nicht den kleinsten Beschlag von Wasser, so kann man ziemlich sicher von der völligen Trockenheit der Substanz überzeugt sein; im entgegengesetzten Falle muss das Wasserbad, oder das Chlorcalciumbad mit einem Bade vertauscht werden, durch welches man eine höhere Temperatur erreichen kann, wie z. B. mit einem Sandbade, und das Darüberleiten der trockenen Luft muss noch fortgesetzt werden.

Fette und harzige Körper, letztere selbst im fein gepulverten Zustande, ziehen keine Feuchtigkeit an, und diese Substanzen können daher mit besonderer Genauigkeit abgewogen werden.

Das Abwägen der organischen Substanz geschieht nach dem Pulvern am zweckmäfsigsten in einem kleinen dünnen Platintiegel, in welchem auch das vollständige Trocknen vorgenommen werden kann. Ist das Trocknen im Luftbade oder in dem S. 877 beschriebenen Apparate vorgenommen worden, so wird der Deckel fest auf den Tiegel gesetzt, und das Ganze zweckmäfsig in den Exsiccator (S. 867) zum Erkalten gebracht.

Für die Verbrennung selbst ist die gewöhnliche ursprüngliche Methode von Liebig diese, die organische Substanz mit

einer sehr grofsen Menge von Kupferoxyd zu mengen, und das Gemenge in einem Verbrennungsrohre zum Glühen zu bringen, während die durch die Verbrennung erzeugte Kohlensäure und das entstehende Wasser aufgefangen, und ihrer Menge nach bestimmt werden.

Zur Verbrennungsröhre wählt man eine Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem, bleifreiem und gut abgekühltem Glase, welches eine starke Rothglühhitze, ohne zu schmelzen, ertragen kann, und bei nicht zu unvorsichtigem und zu starkem Erwärmen und nachherigem Erkalten nicht zespringt. Im östlichen Deutschland, wo man sich mehr des Kaliglases bedient, kann man Glasröhren von dieser Art weit leichter erhalten, als im westlichen Deutschland, in Frankreich und in England, wo nur Natronglas angewandt wird.

Eine drei bis vier Fufs lange Röhre *a c* von einem Durchmesser von 4 bis 5 Linien, deren Glas eine Linie dick ist, bringt man in der Mitte durch die Flamme der Gasbläserlampe zum Glühen, biegt sie wie in beistehender Figur 53, und zieht sie

Fig. 53.

bei *b* auseinander. Die feinen Spitzen verdickt man etwas in der Flamme, und erweicht die scharfen Ränder bei *a* und *c*. Auf diese Weise erhält man zwei Verbrennungsröhren, von denen jede die Länge von 18 bis 24 Zoll hat.

Die Verbrennungsröhre wird zuerst mechanisch gut gereinigt, und dann vollkommen gut ausgetrocknet. Das Austrocknen geschieht schnell auf dieselbe Weise, wie man Retorten, Kolben und Gefäfse überhaupt von Feuchtigkeit befreit. Man erhitzt das Verbrennungsrohr, wie in beistehender Figur 54 an meh-

Fig. 54.

reren Stellen durch die Flamme einer Spirituslampe, und saugt durch eine engere Glasröhre, welche man in das Verbrennungsrohr steckt, die heifse und feuchte Luft aus demselben. Unmittelbar darauf verschliefst man dieses Rohr mit einem guten Korke.

Das Kupferoxyd, durch welches man die organische Substanz verbrennen will, wendet man im fein zerriebenen Zustande an; es wird kurz vor dem Versuche in einem bedeckten hessischen Tiegel im Kohlenfeuer gut durchgeglüht. Zieht man es vor, so kann auch das Glühen des Kupferoxyds in einem oder besser in zwei gröfseren Platintiegeln über einer oder zwei Spirituslampen mit doppeltem Luftzuge kurz vor dem Versuche bewerkstelligt werden.

Gewöhnlich mengt man die gepulverte organische Substanz mit dem noch warmen Kupferoxyd in einem glatten Porcellan- oder gröfseren Achatmörser, welcher an einem mäfsig warmen Orte längere Zeit gestanden hat. Man reibt zuerst ein wenig Kupferoxyd in dem Mörser und reinigt ihn gleichsam damit; dieses Kupferoxyd wird bei Seite gelegt und nicht angewandt. Dann bringt man in den Mörser einen Theil des Kupferoxyds, mit welchem man die organische Substanz mengen will, schüttet diese aus dem Platintiegel, in welchem sie abgewogen worden ist, hinzu, mengt durch Reiben beides gut mit einander, und schüttet nach und nach mehr und so viel Kupferoxyd hinzu, als man mit der organischen Substanz innig mengen will. Dieses Kupferoxyd hat man vorher dazu angewandt, um den Platintiegel von aller anhängenden organischen Substanz zu reinigen.

Das Verbrennungsrohr wird zwischen den Backen eines Halters senkrecht eingeklemmt, und unter demselben ein Bogen geglättetes Papier ausgebreitet. Auf die Mündung des Rohres setzt man einen Trichter, dessen Hals möglichst kurz und weit ist, aber doch gut zu dem Rohre passt. Durch den Trichter schüttet man zuerst von dem reinen noch warmen Kupferoxyd unmittelbar aus dem Tiegel in die Verbrennungsröhre, so dass es ungefähr einige Zoll Raum in dem untersten Theile derselben einnimmt. Damit das Oxyd nicht in die äufserste Spitze der Röhre falle, und den Raum derselben ganz erfülle, was später zu Unbequemlichkeiten Veranlassung geben könnte, bringt man vor dem Einschütten des Kupferoxyds etwas durchgeglühtes dünnes Kupferblech (einige Kupferhobelspähne) so in die Röhre, dass es vor der Spitze zu liegen kommt. Nun schüttet man nach und nach das Gemenge der organischen Substanz mit dem Kupfer-

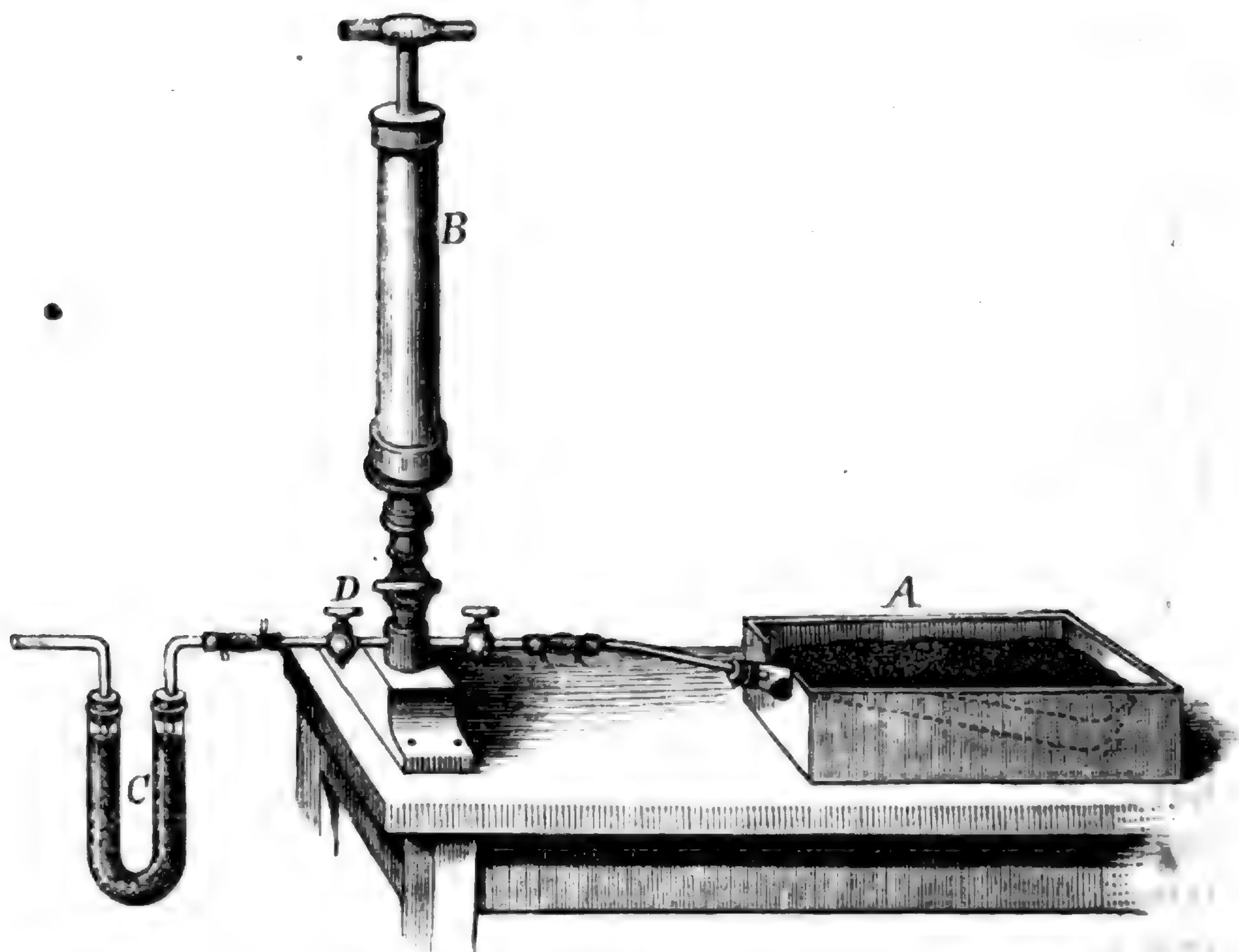
oxyd durch den Trichter in die Röhre, doch verhütet man dabei möglichst ein Stäuben, und reinigt sowohl den Platintiegel, als den Mörser mit reinem noch warmem Kupferoxyd, welches man über das Gemenge in die Röhre schüttet, so dass die Schicht von diesem reinen Kupferoxyd ein oder einige Zoll beträgt. Je weniger die organische Substanz flüchtig ist, um so geringer braucht diese Schicht des reinen Kupferoxyds zu sein; aber man muss sie um so mehr vergröfsern, je flüchtiger die Substanz ist.

Man kann das Mengen der organischen Substanz mit Kupferoxyd in dem Mörser ganz umgehen, wenn man die gepulverte Substanz nach dem Wägen im Platintiegel selbst, wenn derselbe nicht zu klein ist, mit dem noch warmen Kupferoxyd zusammenmengt. Dies geschieht so, dass man erst etwas vom Kupferoxyd zur Substanz thut, und es mit einem glatten Glasstabe sehr gut zusammenrührt. Bei Substanzen von weifser Farbe kann man sehr leicht sehen, wenn die Mengung vollendet ist. Nach und nach setzt man darauf mehr Kupferoxyd hinzu, und zwar so viel, als man noch gut und innig mit dem früheren Gemenge mengen kann. Nachdem man dann zuerst reines Kupferoxyd (und Kupferdrehspähne) auf die oben angeführte Weise in die Verbrennungsröhre gebracht hat, schüttet man erst etwas von dem Gemenge durch den Trichter in die Röhre, darauf etwas reines Kupferoxyd, und dann wieder von dem Gemenge, worauf man in dem Maafse, als der Inhalt des Platintiegels sich vermindert, zu demselben wieder Kupferoxyd mengt, so dass man zuletzt das reine, sehr viel Kupferoxyd enthaltende Gemenge durch den Trichter in die Röhre schüttet. Man muss aber jedenfalls so viel von reinem Kupferoxyd zurückbehalten, dass es ungefahr etwas mehr als einen Zoll Raum in der Röhre einnehmen kann. Mit demselben reinigt man den Platintiegel, den (Platin-) Löffel, mit welchem man das Gemenge durch den Trichter geschüttet hat, den Glasstab, mit welchem man das Gemenge umgerührt hat, und den Trichter vollkommen. Die Verbrennungsröhre wird nicht ganz vollständig angefüllt, sondern es bleibt am Ende derselben ein leerer Raum von ungefähr einem Zoll Länge. Wenn man die Röhre horizontal legt, und etwas schüttelt oder klopft, so muss über der ganzen Mengung sich ein kleiner leerer Raum bilden. Diese Vorsicht muss besonders dann nicht vernachlässigt werden, wenn das Kupferoxyd sehr fein ist, weil dann bei nachherigem Glühen leicht ein Stäuben verursacht werden kann. Ist

das Kupferoxyd aber sehr dicht, so ist dies auch ohne Befolgung jener Vorsicht nicht leicht zu befürchten.

Da das Kupferoxyd leichter als sehr viele andere pulverförmige Körper Feuchtigkeit anzieht, so wird schon während des Mengens eine geringe Menge Wasser absorbirt, wodurch bei der nachherigen Bestimmung des Wasserstoffs aus dem erhaltenen Wasser ein ungenaues Resultat entstehen würde. Um diese Feuchtigkeit dem Gemenge vollständig zu entziehen, legt man das Verbrennungsrohr in einen blechernen oder hölzernen Kasten *A* (Fig. 55), den man mit warmem Sand anfüllt, und verbindet es mit einer kleinen Handluftpumpe *B*, an deren zweitem

Fig. 55.



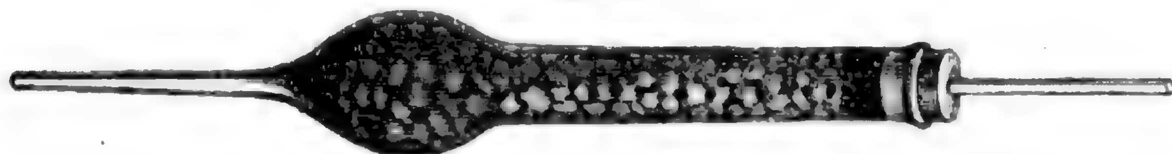

Hahnstück man eine gerade oder U-förmig gebogene Röhre *C* angebracht hat, welche mit Chlorcalcium oder besser mit Bimssteinstücken angefüllt ist, die mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet sind. Nachdem man eine Zeit lang die Luft aus dem erwärmten Verbrennungsrohr ausgepumpt hat, lässt man, durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *D*, atmosphärische Luft, die aber, da sie durch die Röhre *C* gehen muss, vollkommen trocken ist, in das Verbrennungsrohr strömen. Hat man das Auspumpen und das Zuströmenlassen der Luft einige Male wiederholt, so

ist das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd von der Feuchtigkeit, die es während des Mengens absorbirt haben konnte, befreit worden. Bildet das Kupferoxyd ein sehr feines Pulver, so muss man beim Pumpen etwas vorsichtig sein, um nichts davon herauszuschleudern.

Der warme Sand kann die Temperatur von 100° C. haben, wenn die organische Substanz bei dieser Temperatur getrocknet worden war und sie nicht durch dieselbe zersetzt wird. Man kann sogar dem Sande eine noch höhere Temperatur geben, wenn die Substanz dieselbe ertragen kann. Ist aber die organische Substanz flüchtig, und giebt sie bei 100° C. bemerkbare Dämpfe, so darf diese Methode des Austrocknens nicht angewandt werden. Man muss dann ein nicht so feines, sondern ein mehr compactes Kupferoxyd, das nicht so leicht und so schnell Feuchtigkeit anzieht, anwenden, und das Mengen möglichst beschleunigen.

Nach dem Austrocknen verbindet man schnell das Verbrennungsrohr vermittelst eines durchbohrten Korkes mit einer genau gewogenen Chlorcalciumröhre welche das durch die Verbrennung erzeugte Wasser aufzunehmen bestimmt ist. Dieser Chlorcalciumröhre hat man verschiedene Formen gegeben. Gewöhnlich hat sie die von Fig. 56. An beide Enden legt man

Fig. 56.



etwas Baumwolle, um zu verhüten, dass durch den Luftstrom oder durch das Neigen der Röhre kleine Stücke des Chlorcalciums in die mit der Chlorcalciumröhre verbundenen engen Glasröhren kommen. Der Kork, welcher die Chlorcalciumröhre schliefst, ist vollständig mit Siegellack überzogen worden.

Da es oft von Wichtigkeit ist, sich von der Qualität des erzeugten Wassers zu überzeugen, so ist die Chlorcalciumröhre Fig. 57. noch zweckmäfsiger als die in Fig. 56. Sie hat zugleich

Fig. 57.

noch den Vortheil, dass man sie weit öfter gebrauchen kann, als die letztere. Das durch die Verbrennung erzeugte Wasser sammelt sich in der leeren Kugel, und nur sehr wenig davon geht in das Chlorcalcium. Nach Beendigung des Versuchs und nach dem Wägen der Chlorcalciumröhre stellt man dieselbe längere Zeit senkrecht, wodurch das Wasser bei *a* abfliefst, das man auf seine Reinheit untersuchen kann. Ist dasselbe gegen Reagentien nicht vollständig indifferent, reagirt es namentlich sauer, so ist entweder die Verbrennung nicht vorsichtig geleitet worden, oder die angewandte organische Substanz, vielleicht auch das Kupferoxyd waren nicht vollständig rein, und enthielten etwas von einer Säure, welche durch das Kupferoxyd nicht zersetzt worden war.

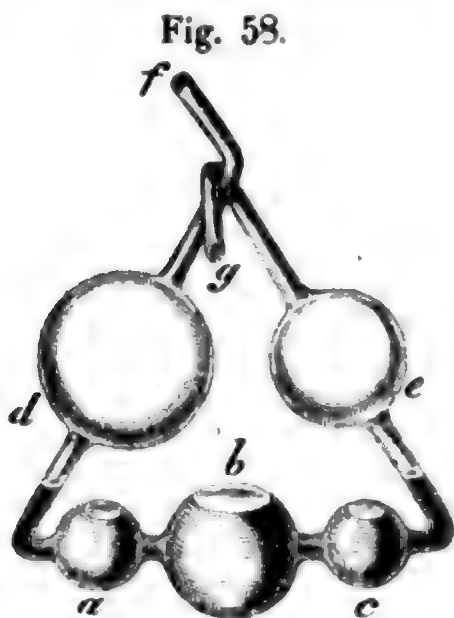
Bei der Anwendung des Chlorcalciums ist eine Vorsicht zu beobachten. Wird Chlorcalcium in einem Platintiegel längere Zeit bei nicht völligem Ausschluss der Luft geschmolzen, so wird ein sehr geringer Theil desselben, wie dies bei sehr vielen Chlormetallen der Fall ist, durch die atmosphärische Feuchtigkeit auf die Weise zersetzt, dass sich Chlorwasserstoffsäure und Kalkerde bildet. Erstere entweicht, letztere aber schmilzt mit dem nicht zersetzten Chlorcalcium zusammen. Ein solches Chlorcalcium erhält dadurch die Eigenschaft, etwas Kohlensäure zu absorbiren, wodurch bei der Analyse organischer Substanzen die Menge des erhaltenen Wassers etwas zu grofs, die der Kohlensäure aber zu gering ausfallen würde. Man vermeidet dies, wenn man während des Schmelzens des Chlorcalciums etwas Chlorammonium auf dasselbe wirft, oder indem man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, während des Schmelzens den Tiegel gut mit einem Deckel bedeckt, und das geschmolzene Salz sogleich zum Erkalten ausgiefst.

Die Verbindung der Chlorcalciumröhre mit der Verbrennungsröhre geschieht vermittelst eines durchbohrten Korks. Dieser muss aber von sehr guter Beschaffenheit sein. Da der Kork etwas Wasser aufnehmen kann, das freilich leicht durch die Flamme einer Spirituslampe heraus getrieben werden kann, so umgiebt man den Kork, nach dem Vorschlag von Marchand und Erdmann, mit Stanniol oder mit Bleifolie auf folgende Weise: Die untere Fläche des zuvor passend durchbohrten Korkes wird mit einer runden Scheibe von Stanniol oder von Bleifolie, deren Durchmesser einige Linien gröfser ist, als der der zu schützenden Korkfläche, bedeckt und die überstehenden Rän-

der gegen die Seiten des Korkes fest angedrückt. Man setzt alsdann die Mündung der Chlorcalciumröhre *a* (Figur 57) von aufsen auf die Stelle der Folie, wo sie die Durchbohrung des Korkes bedeckt, durchbricht dieselbe unter leisem Drücken und Drehen, und presst damit das nun nach allen Seiten gleichförmig sich umlegende Blei fest gegen die Innenwand der Durchbohrung, so dass der unterste Theil derselben ringförmig damit bekleidet wird. Die Chlorcalciumröhre lässt sich dann, nachdem sie wieder herausgezogen ist, von der anderen Seite der Durchbohrung hineinschieben, wobei die Blei- oder Zinnplatte, wenn man einige Vorsicht anwendet, nur selten wieder losgestofsen werden wird. Durch diesen Ueberzug wird es vermieden, dass sich die Feuchtigkeit des Korkes mit den Verbrennungsproducten der analysirten Substanzen vermischt, und dass er seinerseits selbst Feuchtigkeit aus der letzteren aufnimmt.

Die Chlorcalciumröhre verbindet man mit einem Apparate, der eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat enthält, und dazu bestimmt ist, die erzeugte Kohlensäure zu absorbiren. Dieser Apparat, der wegen seiner grofsen Zweckmäfsigkeit sehr allgemein bei chemischen Untersuchungen angewandt wird, und unter dem Namen des Liebig'schen Kugelapparates bekannt ist, ist in beistehender Fig. 58 im verkleinerten Maafsstabe abgebildet. In wirklicher Gröfse hat er eine Höhe von $4^1/_2$ Zoll, und eine Breite von $3^1/_2$ Zoll. Er besteht aus drei Kugeln, *a*, *b* und *c*, die eine gemeinschaftliche Achse haben, und aus zwei anderen, *d* und *e*, welche über jenen stehen, und mit ihnen durch enge Röhren verbunden sind. Man füllt ihn mit einer concentrirten Kaliauflösung, die ein specif. Gewicht von 1,27 haben muss, auf die Weise, dass man die Mündung *f* in ein mit Kalilösung gefülltes Gefäfs bringt, und, nachdem man auf *g* einen durchbohrten Kork aufgesetzt hat, mit dem Munde an der Mündung *g* vorsichtig saugt, bis die Kugeln *a*, *b* und *c* mit Kalilösung gefüllt sind. Das Röhrenende *f* wird sorgfältig zuerst vermittelst mit Wasser befeuchteten und dann mit trockenen gerollten Streifen von Löschpapier gereinigt. Der

Fig. 58.



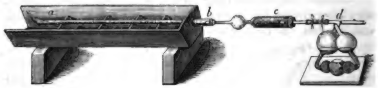
Apparat wird vor dem Versuche sorgfältig gewogen. Da er mit Kalilösung gefüllt nur 30 bis 40 Gramme wiegt, so kann er auf einer feinen Wage gewogen werden.

Die Verbindung des Kaliapparates mit der Chlorcalciumröhre geschieht durch eine Cautschuckröhre. Die gröfsere Kugel *d* bringt man der Chlorcalciumröhre zunächst.

Darauf legt man die Verbrennungsröhre in einen Ofen von Eisenblech der hinten offen ist; die Verbrennungsröhre geht durch ein Loch in der vorderen Wand. Unten ist er mit einem Roste versehen, der durch das Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs der unteren Wand gebildet worden ist. Die Verbrennungsröhre liegt auf aufrecht stehenden kleinen Eisenblechen, welche Einschnitte haben, damit sie sicher liegen kann. Die Lage des Ofens ist nicht eine vollkommen horizontale, sondern ein wenig gegen die vordere Seite nach der Chlorcalciumröhre geneigt, damit diese nicht um etwas höher zu liegen komme als das Verbrennungsrohr.

Der Apparat ist nach der Zusammenstellung wie in beistehender Figur. Das Ende der Verbrennungsröhre bei *b* liegt einen guten halben Zoll aufserhalb des Ofens.

Fig. 59.




Ehe man die Verbrennung anfängt, muss man prüfen, ob alle Verbindungen luftdicht schliefsen. Man setzt zu diesem Zweck an den Kaliapparat einen durchbohrten Kork und saugt mit dem Munde sehr vorsichtig einige Blasen Luft aus dem Apparat. Nach beendetem Saugen steigt die Kalilösung in der gröfseren, der Chlorcalciumröhre zugewendeten Kugel. Bleibt der Stand der Lösung in dieser Kugel längere Zeit derselbe, und bleibt er namentlich höher als der in der kleineren Kugel, so halten alle Fugen luftdicht; im entgegengesetzten Fall sinkt die Lösung in der gröfseren Kugel auf den alten Stand. Da aber ein Ungeübter sehr leicht bei diesem Saugen, besonders beim Aufhören, etwas Kalilösung heraussaugen kann, wobei,

Digitized by Google

wenn etwas von derselben in den Mund kommt, nicht nur sehr unangenehme Verletzungen verursacht werden würden, sondern auch das Gewicht des Kaliapparats verändert wird, so ist es besser, eine glühende Kohle der gröſseren Kugel zu nähern, und dadurch einige Blasen Luft aus dem Apparat zu treiben, wodurch nach dem Erkalten der Kugel die Kalilösung in derselben steigt.

Nachdem man sich überzeugt hat, dass der ganze Apparat vollkommen schlieſst, fängt man an, vorsichtig die Verbrennungsröhre zu erhitzen, indem man glühende Kohlen von der Gröſse einer groſsen Wallnuss in den Ofen legt. Zuerst wird der Theil, welcher der Chlorcalciumröhre am nächsten liegt, und der reines Kupferoxyd enthält, zum Glühen gebracht, indem man ihn mit Kohlen bedeckt, und während der ganzen Verbrennung glühend erhält. Damit nicht der Theil der Röhre, welcher das Gemenge der organischen Substanz enthält, zu schnell schon durch die strahlende Wärme der glühenden Kohlen erhitzt werde, schützt man denselben durch einen kleinen Schirm von Eisenblech, den man längs der Röhre hin- und herbewegen kann. Dieser Schirm besteht aus einem umgebogenen Stück Eisenblech, das einen Ausschnitt hat, in welchem die Verbrennungsröhre passt.

Fig. 60.

Durch das Erhitzen des reinen Kupferoxyds entwickeln sich Luftblasen, welche durch die Kalilösung gehen, ohne von derselben absorbirt zu werden; sie bestehen aus atmosphärischer Luft. Darauf erhitzt man den entgegengesetzten Theil der Verbrennungsröhre zunächst der aufgebogenen Spitze bei *a*, wo auch reines Kupferoxyd liegt, und schützt das daneben liegende Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd ebenfalls durch einen Schirm. Dieses frühe Erhitzen des hinteren Theils der Röhre ist nothwendig; denn wenn bei dem ferneren Erhitzen sich flüchtige Producte aus der organischen Substanz durch eine unvollkommene Verbrennung bilden, so setzen sich diese oft, wenn der hintere Theil der Röhre nicht bis zum Glühen gebracht worden ist, in dem äuſsersten Theil der gebogenen Spitze ab, aus welcher sie schwer zu vertreiben sind.

Nun muss man zur Erhitzung des Gemenges der organischen Substanzen mit Kupferoxyd schreiten, während der vordere und hintere Theil der Röhre beständig glühend erhalten werden. Man darf damit nicht zu lange säumen, weil sonst die

Kalilösung in die Chlorcalciumröhre steigen könnte. Je langsamer man mit der Erhitzung fortschreitet, desto vollkommener geschieht die vollständige Oxydation der organischen Substanz. Es zeigen sich bald Wasserdämpfe in dem leeren Raum der Chlorcalciumröhre, welche sich zu Tropfen verdichten, und es steigen Luftblasen durch die Kalilösung des Kugelapparats und drücken die Lösung herab. Die Luftblasen entwickeln sich jetzt rascher und werden zum Theil von der Kalilösung absorbirt. Wenn die Luftentwickelung plötzlich zu rasch vor sich gehen sollte, so nimmt man die glühenden Kohlen, welche das Gemenge der organischen Substanz mit Kupferoxyd erhitzen, auf eine kurze Zeit fort, oder so lange, bis die Gasentwickelung langsamer wird. Es ist daher rathsamer, auf diesen Theil der Verbrennungsröhre zuerst eine grofse glühende Kohle zu legen, die man schnell fortnehmen kann, wenn es nöthig ist, um sie bei langsamer Gasentwickelung wieder anzuwenden.

Nach einiger Zeit, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt worden ist, wird jede Blase von der Kalilösung in der ersten der drei zusammenhängenden Kugeln absorbirt, so dass nur manchmal und in langen Zwischenräumen noch eine Luftblase aus dem Apparate entweicht. Jede Gasblase, die aus der letzten der drei Kugeln tritt, nimmt eine gewisse Menge der Flüssigkeit in die höhere Kugel, die aber jedesmal wieder in die unteren Kugeln herabfällt. Die Wände der grofsen Kugel, welche mit Kalilösung benetzt waren, überkleiden sich jetzt oft mit Krystallen, welche aus zweifach-kohlensaurem Kali bestehen, und die wieder verschwinden, wenn sie mit der Kalilösung in Berührung kommen.

Man leitet die Verbrennung so, dass in jeder Secunde nicht mehr als eine oder zwei Luftblasen sich zeigen. Geht die Gasentwickelung rascher, so muss man befürchten, dass nicht nur etwas Kohlensäure unabsorbirt entweicht, sondern auch dass durch die zu rasche Verbrennung Kohle und Wasserstoff der organischen Substanz nicht vollständig oxydirt werden, und sich flüchtige Verbindungen bilden, welche weder vom Chlorcalcium, noch von der Kalilösung absorbirt werden, und deren Gegenwart man oft deutlich durch den Geruch bemerken kann.

Wenn das Verbrennungsrohr bei *b* (Fig. 59.) nur etwas mehr als einen halben Zoll aufserhalb des Ofens herausragt, so bleibt dieser Theil des Rohrs so heifs, dass sich kein Wasser in ihm absetzt, ohne dass doch der Kork durch die Hitze angegrif-

fen wird. Ragt es etwas länger aus dem Ofen; so setzt sich wohl etwas Wasser ab, aber man kann dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen vermittelst der Flamme einer kleinen Spirituslampe während der Gasentwickelung verflüchtigen. Auch die dünne Röhre vor der leeren Kugel der Chlorcalciumröhre muss von Zeit zu Zeit auf gleiche Weise erhitzt werden, damit alles entstandene Wasser sich in der Kugel ansammle.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach im Verbrennungsofen zum Glühen gebracht worden ist, so wird nach und nach die Gasentwickelung schwächer, und sie hört oft plötzlich auf, wenn auch die ganze Röhre einem starken Glühen ausgesetzt ist. Dann fängt sehr allmälig die Kalilösung an zu steigen und in die grofse Kugel zu treten. Wenn sie bis zu dieser gedrungen ist, erfolgt das Steigen rascher. Dann bringt man den Kaliapparat in eine etwas geneigte Lage, so dass die grofse Kugel etwas höher steht, als die ihr gegenüber stehende, wodurch ein mögliches Uebersteigen der Kalilösung in die Chlorcalciumröhre vermieden wird. Jetzt nimmt man alle Kohlen fort, dann aber wird sogleich die hintere Spitze der Verbrennungsröhre bei *a* (Fig. 59.) abgekneipt. Dies kann man vermittelst einer Draht- oder Kornzange bewerkstelligen. So wie dies geschehen, fällt die Kalilösung, und setzt sich in den Kugeln ins Gleichgewicht.

Man befestigt jetzt an die abgebrochene Spitze bei *a* vermittelst einer Cautschuckröhre eine Röhre, welche mit festem Kalihydrat angefüllt ist, setzt an das Ende des Kaliapparats *d* einen durchbohrten Kork und saugt durch denselben langsam atmosphärische Luft, welche durch die angebrachte Kaliröhre von ihrem Gehalte an Kohlensäure und an Wasserdampf befreit wird, durch die Verbrennungsröhre. Anfangs werden die Blasen von der Kalilösung des Kugelapparats fast gänzlich noch absorbirt; man saugt aber so lange langsam und vorsichtig, bis sie vollständig unabsorbirt durch die Lösung gehen, und sich auch nicht mehr beim Durchgang verkleinern.

Man wägt nun den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre. Die Gewichtsvermehrung beider ergiebt die Mengen der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure und des Wassers. Aus ihnen berechnet man die darin enthaltenen Mengen von Kohle und von Wasserstoff. Bestand nun die untersuchte organische Substanz nur aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, so ergiebt sich die Menge des letzteren durch den Verlust. — Man muss aber sicher überzeugt sein, dass die organische Substanz

nur aus diesen drei Elementen bestand. Enthielt sie aufserdem noch Schwefel, Chlor oder andere Stoffe, deren Gegenwart man bei einer qualitativen Untersuchung ganz übersehen hatte, so sind diese gemeinschaftlich mit dem Sauerstoff der Substanz in dem Verlust begriffen. Dies ist der Grund, dass man öfters in organischen Substanzen, welche namentlich Schwefel in bedeutender Menge enthalten, dessen Anwesenheit man aber in ihnen nicht vermuthet hatte, einen grofsen Gehalt von Sauerstoff annahm.

Das Kupferoxyd in dem Verbrennungsrohr ist zum Theil in metallisches Kupfer verwandelt worden, das sich durch seine Farbe leicht von dem unzersetzten Oxyde unterscheidet. Letzteres kann zu neuen Verbrennungen angewandt werden.

Dieses ausführlich beschriebene Verfahren ist wesentlich das ursprüngliche von Liebig schon vor 20 Jahren angegebene. In den meisten Fällen kann man dadurch sehr genaue Resultate erhalten. Es hat den Vortheil, dass es von allen jetzt befolgten Methoden die leichteste und bequemste ist. Rechnet man nicht die Zeit für die Wägung der Chlorcalciumröhre und des Kaliapparats vor und nach dem Versuche, ferner auch nicht die Zeit, welche zur Aufstellung des Apparats erforderlich ist, so kostet die Verbrennung selbst nur etwa eine oder anderthalb Stunden.

Im Laufe der Zeit hat man mehrere gröfsere und kleinere Modificationen bei dem Liebig'schen Verfahren angebracht. Mehrere von ihnen haben sich nicht als zweckmäfsig, andere aber als vortheilhaft bewährt. Nur von letzteren soll hier die Rede sein.

Bunsen's Verfahren (Handwörterbuch der Chemie von H. Kolbe) unterscheidet sich von dem Liebig'schen durch die Aufbewahrung des heifsen Kupferoxyds, und durch die Art der Abwägung der organischen Substanz und ihrer Mengung mit dem Kupferoxyd. Ein wesentlicher Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass es den zeitraubenden und beschwerlichen Gebrauch der Luftpumpe zum Austrocknen völlig entbehrlich macht, und überhaupt eine viel kürzere Zeit für die Analyse in Anspruch nimmt.

Um das geglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient sich Bunsen einer 1 ½ Fufs langen und 1 Zoll weiten Röhre von starkem, gut abgekühltem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen, am

anderen Ende ausgezogen, und so weit verengt ist, dass ihre Oeffnung nur noch 4 Linien Weite besitzt. Mit dieser inwendig sorgfältig gereinigten und getrockneten Röhre wird das frisch ausgeglühte, noch heifse Kupferoxyd aus dem Tiegel selbst geschöpft, indem man sie, von der einen Hand unten mit einem Tuche gefasst, mit dem offenen Ende stofsweise in rascher, zugleich drehender Bewegung in das Kupferoxyd eingräbt, wobei man den Tiegel mit der anderen Hand mit Hülfe einer Zange in stark geneigter, fast horizontaler Richtung hält, und jedesmal die Röhre nach dem zweiten oder dritten Stofse ein wenig abwärts neigt, damit das eingedrängte Oxyd hinabfalle, bis sie zuletzt fast ganz damit gefüllt ist. Bei einiger Uebung bedarf es dazu nur weniger Minuten Zeit. — Die Oeffnung wird darauf mit einem sorgfältig glatt geschnittenen Körkchen verschlossen, und das allmälig erkaltete Kupferoxyd, so gegen Feuchtigkeit geschützt, bis zum Gebrauche aufbewahrt.

Es gewährt grofse Erleichterung und Zeitersparniss, wenn man gleich so viel Kupferoxyd in das Füllrohr schöpft, als man zu zwei oder drei Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und die Röhre schon mehrmals geöffnet hat.

Zum Abwägen der zu analysirenden pulverförmigen organischen Substanz wendet Bunsen ein 10 bis 12 Zoll langes, an einem Ende zugeschmolzenes, dünnwandiges Glasröhrchen von etwa 3 Linien innerem Durchmesser an, dessen offenes Ende durch ein kleines glattes Körkchen verschliefsbar ist. Von der fein gepulverten getrockneten Substanz wird in dasselbe so viel, als zu einer Reihe von Bestimmungen oder gleich zu sämmtlichen Analysen erforderlich ist, auf die nämliche Weise aus dem Schälchen oder dem Uhrglase, worin man sie getrocknet hat, eingefüllt, wie es vorhin mit dem Kupferoxyd angegeben ist, wozu bei einiger Geschicklichkeit kaum $1/2$ Minute Zeit in Anspruch genommen wird. Das Röhrchen muss inwendig nicht nur vollkommen trocken sein, sondern auch glatte Wände haben, damit das feine Pulver daran so wenig wie möglich adhärirt. Es wird nach der Füllung sogleich verkorkt und auswendig sorgfältig gereinigt.

Das Füllen der hinten zu einer Spitze ausgezogenen, zuvor getrockneten und mit etwas Kupferoxyd gereinigten Verbrennungsröhre geschieht auf folgende Weise: Man bringt zu-

Digitized by Google

erst in das hintere Ende derselben eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht Kupferoxyd, dadurch dass man das Füllrohr mit seiner Mündung auf ihre Oeffnung setzt, beide alsdann umkehrt, und so vereinigt einige Mal auf und ab bewegt. Diese Manipulation erfordert einige Vorsicht, weil die Spitze des Füllrohrs leicht abbricht, wenn man es bei dem Auf- und Abbewegen oder Drehen nicht in ganz gleicher Richtung mit der Verbrennungsröhre hält.

Kurz zuvor ist das die organische Substanz enthaltende Gläschen, dessen Gewicht in der Regel nur wenige Gramme beträgt, mit dem Kork genau gewogen. Nachdem man den Kork behutsam abgezogen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man es mit dem offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein, und schüttet daraus, während beide ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Menge aus. Man drückt hierbei den Rand der Mündung des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohrs, um zu verhindern, dass sie mit dem bereits ausgeschütteten Pulver, welches gröfstentheils noch in der Nähe liegt, weiter in Berührung komme.

Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgeschüttet hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in eine horizontale Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann unter fortgesetzter drehender Bewegung langsam herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder auf den Boden zurück, wenigstens wird die Stelle frei, welche den Kork umschliefst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichtsverminderung giebt die Menge der ausgeschütteten zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man schüttet alsdann aus dem Füllrohr eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre und bringt damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Theilchen der zuvor eingebrachten Substanz hinunter, so dass sich hinten eine etwa 8 Zoll lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mengung geschieht vermittelst eines korkzieherförmig

(einmal) gewundenen, vorn zugespitzten blanken Eisendrahts (Fig. 61) durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärtsgehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können.

Fig. 61.

Der übrige Gang der Untersuchung unterscheidet sich dann in nichts von dem gewöhnlichen, oben ausführlich beschriebenen.

Wenn organische Substanzen, welche sehr reich an Kohle sind, und sich etwas schwer pulvern und nicht vollkommen mit dem Kupferoxyd mengen lassen, nach den beschriebenen Methoden untersucht werden, so hat man gewöhnlich einen nicht unbedeutenden Verlust an Kohle erhalten. Wenn nämlich bedeutende Theilchen der Substanz nur mit so viel Kupferoxyd umgeben waren, dass durchs Glühen nicht die ganz vollständige Oxydation derselben erfolgen kann, so bleibt Kohle, von metallischem Kupfer umgeben, zurück. Auch wenn flüchtige, sehr kohlenreiche organische Substanzen auf die beschriebene Weise untersucht werden, so können oft die Dämpfe derselben über eine Schicht schon reducirten glühenden metallischen Kupfers streichen, auf welchem sie Kohle absetzen, die aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen kann. Bei der Verbrennung dieser Substanzen hört die Gasentwickelung oft fast gar nicht auf, sie wird nur nach und nach langsamer. Man kann dadurch oft einen Verlust von 3 bis 5 Procent an Kohle erhalten.

Bei der Analyse solcher organischer Körper hat Liebig früher statt des Kupferoxyds das chromsaure Bleioxyd anzuwenden vorgeschlagen, von welchem man dem Volumen nach etwas mehr wie halb so viel, als man Kupferoxyd angewandt haben würde, mit der zu untersuchenden organischen Substanz mengt.

Es ist bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds aber nöthig, gegen das Ende eine sehr starke Hitze zu geben; hierdurch entwickelt sich Sauerstoffgas, durch welchen der Rest der Kohle vollständig verbrennt. Hat man nun zu dem Versuche nicht eine Verbrennungsröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase angewandt, so kann sie sich durch die zu starke Hitze biegen und zusammenschmelzen. Dies kann man verhindern, wenn man

die Röhre mit dünnem Kupferblech umwickelt, und vermittelst Eisendrähte, die man in Form eines Ringes an drei oder mehreren Stellen um die Röhre biegt, kann man sie in ihrer Form erhalten.

Das chromsaure Bleioxyd verschafft man sich durch Fällung einer Auflösung eines löslichen Bleioxydsalzes vermittelst einer Auflösung von käuflichem zweifach-chromsaurem Kali. Der Niederschlag muss sorgfältig ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen muss man ihn bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzen, und sodann sehr fein pulverisiren. Durchs Glühen verwandelt sich die gelbe Farbe in eine schmutzig-braunrothe, welche auch nach dem Erkalten bleibt.

Das chromsaure Bleioxyd kann in allen Fällen, in denen man das Kupferoxyd anwendet, gebraucht werden; dabei hat es den Vortheil, nicht hygroskopisch, wie das Kupferoxyd zu sein, weshalb es besonders zu einer genauen Bestimmung des Wasserstoffs sich eignet. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so viel Sauerstoff als das Kupferoxyd; aber bei gleichem Volumen enthält es um die Hälfte davon mehr. Da aber die Bereitung desselben etwas umständlich ist, und man es nur zu einer Verbrennung anwenden kann, so bedient man sich jetzt gewöhnlich des Sauerstoffgases, um die Verbrennung zu vollenden.

Der Gebrauch des Sauerstoffgases bei Verbrennungen mit Kupferoxyd ist jetzt ziemlich allgemein geworden, so dass man dasselbe bei den Untersuchungen aller organischer Körper anzuwenden pflegt. Es wird auf verschiedene Weise dazu benutzt. Man legt entweder in das hintere Ende des Verbrennungsrohrs chlorsaures Kali, und erhitzt dies gegen das Ende der Verbrennung, oder man leitet das Sauerstoffgas aus einem Gasbehälter durch die an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre.

Im ersteren Falle wird der eben beschriebene Apparat nicht wesentlich verändert; man bringt nur gleich anfangs in das hintere Ende der noch leeren Verbrennungsröhre drei bis vier erbsengrofse Stücke von frisch geschmolzenem noch heifsem chlorsauren Kali. Ueberchlorsaures Kali, wie man es durchs Schmelzen des chlorsauren Kali's erhält, eignet sich besser zu diesem Zweck als chlorsaures Kali, weil es erst bei etwas höherer Temperatur schmilzt, und einen gleichförmigeren Strom von Sauerstoffgas giebt. Um beim nachherigen Schmelzen dem schmelzenden Salze Raum zu geben und um zu verhindern, dass es sich nicht mit dem Kupferoxyd vereinige, scheidet man

beide am besten durch einen frisch ausgeglühten Asbestpfropfen, den man etwa bis einen Zoll weit vom hinteren Theile in die Röhre einführt.

Das fernere Verfahren ist anfangs ganz das beschriebene. Erst zuletzt, wenn die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach bis auf den hintersten Theil mit dem chlorsauren Kali, roth glüht, und die Gasentwickelung nachgelassen hat, wird der hintere Theil, der bis dahin durch eine Kohle nur so weit erwärmt war, dass sich daselbst keine Flüssigkeit condensiren konnte, durch Umlegen von Kohlen behutsam erhitzt, so dass man einen langsamen Strom von Sauerstoffgas erhält, welcher die im Apparat vorhandene Kohlensäure vor sich hertreibt, meistens aber, wenn man nicht zu viel chlorsaures Kali angewendet hat, von dem rothglühenden metallischen Kupfer, das durch Reduction des Oxyds entstanden ist, vollständig absorbirt wird. Erst wenn die vollständige Oxydation dieses Kupfers durch das darüber geleitete Sauerstoffgas erfolgt ist, fängt die Gasentwickelung wieder an. Das Gas besteht erst aus Kohlensäuregas und endlich aus Sauerstoffgas, von dem zuletzt nichts mehr absorbirt wird. Es wäre dann überflüssig, die hintere Spitze abzubrechen, und atmosphärische Luft durch den Apparat zu saugen, auch würde man deshalb ein Verbrennungsrohr ohne ausgezogene Spitze anwenden können; da jedoch vor dem Versuch das gewogene Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat mit atmosphärischer Luft angefüllt waren, nach dem Versuch aber mit Sauerstoffgas, so würde man, da dieses specifisch schwerer als jene ist, einen kleinen Gewichtsüberschuss erhalten. Es ist daher auch in diesem Fall das Durchsaugen von atmosphärischer Luft anzurathen.

Man hat bisweilen vorgeschlagen, geschmolzenes und nachher gepulvertes chlorsaures Kali mit dem zur Verbrennung bestimmten Kupferoxyd oder auch nur mit dem Theil des Oxyds, der nicht mit der organischen Substanz gemengt, sondern in den hinteren Theil der Röhre gelegt wird, zu mengen. Aber dieses Verfahren kann zu Unbequemlichkeiten Veranlassung geben, da das chlorsaure Kali mit Kupferoxyd gemengt, zu schnell und zu stürmisch Sauerstoffgas entwickelt, und man dann den Strom des Gases nicht in seiner Gewalt hat.

Statt das chlorsaure Kali in den hinteren Theil der Verbrennungsröhre zu legen, hat man auch bisweilen ein an beiden Seiten offenes Verbrennungsrohr angewandt, in dieses die Men-

gung der organischen Substanz mit Kupferoxyd und freies Kupferoxyd gelegt, und den hinteren Theil des Rohrs vermittelst einer Cautschuckröhre mit einer kleinen Retorte verbunden, welche geschmolzenes chlorsaures Kali enthielt, aus dem durchs Erhitzen vermittelst einer darunter angebrachten Spirituslampe ein gleichmäfsiger Strom von Sauerstoffgas entwickelt wurde.

Gewöhnlich aber wendet man jetzt zur Verbrennung einen Strom von Sauerstoffgas an, welchen man aus einem gewöhnlichen Gasbehälter durch die Verbrennungsröhre strömen lässt, in der sich die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd und das freie Kupferoxyd befindet. Man wendet dabei als Verbrennungsrohr eine an beiden Seiten offene Glasröhre *a b* an, in welche man an dem einen Ende einen losen Pfropfen von durchgeglühten Kupferhobelspähnen oder von durchgeglühtem Asbest bringt. Auf diesen schüttet man zuerst reines Kupferoxyd, dann die Mengung von der organischen Substanz mit Kupferoxyd und dann wieder reines Kupferoxyd. Dann verfährt man vollkommen so, wie bei der Füllung einer Verbrennungsröhre, welche an einem Ende in eine Spitze ausgezogen ist; auch trocknet man das Ganze auf eine ganz ähnliche Weise. Dieses Verbrennungsrohr verbindet man, wie in beistehender Figur 62, mit einer gewogenen Chlorcalciumröhre *c* und einem gewogenen Kaliapparat *d*, dessen gröfsere Kugel aber in diesem Falle nicht, wie oben (S. 946) angeführt, unmittelbar mit der Chlorcalciumröhre verbunden, sondern am entferntesten von derselben ist. An den Kaliapparat fügt man noch eine kleine gerade oder U-förmig

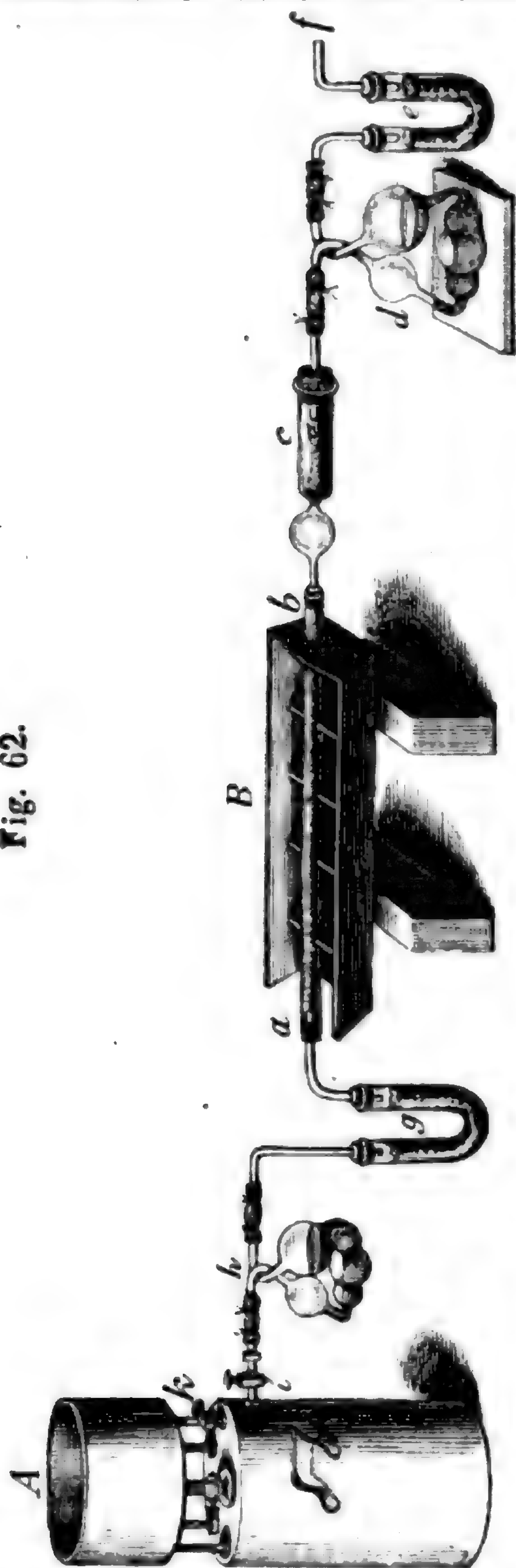


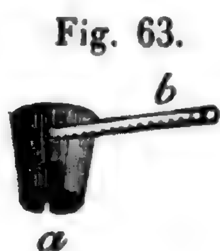
Fig. 62.

gebogene Röhre *e*, welche trockenes Kalihydrat enthält, und ebenfalls vor dem Versuche genau gewogen worden ist.

Das andere, hintere Ende des Verbrennungsrohrs verbindet man mit einem Gasbehälter *A*, welcher mit Sauerstoffgas gefüllt ist, aber die Verbindung ist keine unmittelbare, sondern man lässt erst das Gas durch einen Kugelapparat *h* strömen, welcher concentrirte Schwefelsäure enthält, um es von aller Feuchtigkeit, und sodann durch eine U-förmig gebogene Röhre *g*, welche mit festem Kalihydrat angefüllt ist, um es von etwa verunreinigender Kohlensäure und auch von den letzten Antheilen von Feuchtigkeit zu befreien.

Wenn der Apparat zusammengesetzt, und das Verbrennungsrohr in den Ofen *B* gelegt worden ist, lässt man zuerst einen Strom von Sauerstoffgas durch den Apparat strömen. Man öffnet deshalb den Hahn *k*, der auch während des ganzen Versuchs offen bleiben muss, und den Hahn *i*, aber letzteren nicht ganz, weil sonst der Strom des Gases viel zu rasch erfolgen würde. Am zweckmäfsigsten ist es, wie Erdmann und Marchand zuerst vorgeschlagen haben, an dem Hahn *i* einen Hebel anzubringen, weil man in der That schwer im Stande ist, mit der blofsen Hand den Gasstrom zweckmäfsig zu reguliren. Man construirt einen solchen Hebel ganz einfach auf die Weise, dass man auf den Hahn *i* einen Kork setzt, welcher so ausgeschnitten ist, dass der Ausschnitt *a* auf den Hahn passt (Fig. 63); den oberen Theil des Korks durchbohrt man, und bringt in die Durchbohrung einen dünnen Stab *b* von Holz oder von einem anderen Material von einer Länge von einem oder von anderthalb Fufs.

Fig. 63.




Der Strom, welchen man anfangs durchleitet, muss ein äufserst langsamer sein. Man überzeugt sich, dass der ganze Apparat überall vollkommen luftdicht schliefst, wenn man plötzlich den Hahn *i* (Fig. 62) schliefst; es muss dann die Gasentwickelung eben so schnell aufhören, und die Stellung der Flüssigkeiten in den Kugelapparaten *h* und *d* längere Zeit die nämliche bleiben, die sie bei der Schliefsung des Hahns eingenommen hatten.

Man fängt darauf an, die Röhre *a b* vorsichtig durch glühende Kohlen zu erhitzen, und zwar zuerst an den Stellen, wo das freie Kupferoxyd liegt. Das Sauerstoffgas kann dabei fortwährend durch den Apparat geleitet werden; der Strom dessel-

ben muss aber äufserst langsam gehen. Wenn man dann anfängt, auch die Stellen der Verbrennungsröhre vorsichtig zu erhitzen, wo die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd liegt, und einige Zeit mit dem Erhitzen fortgefahren hat, so entwickelt sich, ungeachtet des Darüberleitens des Gases, fast nur Kohlensäuregas, das fast vollständig von der Kalilösung absorbirt wird. Wenn die Oxydation der organischen Substanz aufgehört hat, so hört auch hier die Gasentwickelung auf, wenn auch die Verbrennungsröhre stärker erhitzt wird, oder sie hört vielmehr gerade dadurch auf; denn nun erst wird das reducirte Kupfer durch das darüber streichende Sauerstoffgas oxydirt. Man lässt nun das Sauerstoffgas etwas stärker strömen; die Stärke des Stromes kann man beurtheilen aus der Schnelligkeit, mit welcher er durch die concentrirte Schwefelsäure im Apparat *h* geht. Nur erst, wenn das Kupfer vollständig oxydirt worden ist, fängt plötzlich Gas durch die Kalilösung im Apparat *d* zu gehen an, worauf sogleich der Hahn *i* etwas zugedreht werden muss, um den Strom des Sauerstoffgases so langsam wie während der Verbrennung gehen zu lassen. Es wird nun alles Wassergas und alle Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohre getrieben. Wenn die Blasen längere Zeit durch die Kalilösung geströmt haben, ohne sich zu vermindern, und wenn ein glimmender Holzspahn, an *f* gehalten, sich entflammt, so nimmt man die Kohlen aus dem Ofen *B* und lässt die Röhre langsam erkalten. Dann hört man mit dem Darüberleiten des Sauerstoffgases auf.

Da nun, wie dies schon oben S. 955 bemerkt wurde, die Röhre *c* und der Apparat *d* Sauerstoffgas enthalten, während beim Wägen vor dem Versuche sie mit atmosphärischer Luft erfüllt waren, so vertauscht man entweder den Gasbehälter *A* mit einem anderen, welcher mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, und leitet diese längere Zeit durch den ganzen Apparat, oder man entfernt blofs den Gasbehälter, setzt bei *f* einen durchbohrten Kork auf, oder verbindet *f* mit einer kleinen Chlorcalciumröhre, und saugt durch den Apparat atmosphärische Luft.

Man wägt darauf die Chlorcalciumröhre *c*, den Apparat *d*, und auch die mit Kalihydrat gefüllte Röhre *e*. Letztere hat an Gewicht um wenige Milligramme zugenommen. Dies mag weniger davon herrühren, dass noch etwas Kohlensäure unabsorbirt durch den Apparat *d* gegangen ist und erst von dem festen Kalihydrat in der Röhre *e* aufgenommen wurde, als davon, dass

durch das lange Strömen des Sauerstoffgases etwas Wasserdampf aus der Kalilösung verflüchtigt und von dem festen Kalihydrat in *e* absorbirt wurde. Jedenfalls wird der gemeinschaftliche Gewichtsüberschuss des Apparates *d* und der Röhre *e* für Kohlensäure gehalten, und der Kohlegehalt der organischen Substanz daraus berechnet.

Das Kupferoxyd in dem Verbrennungsrohre, das durch die Oxydation der organischen Substanz zum Theil reducirt worden war, ist nach der Verbrennung vollständig wieder durch den Einfluss des Sauerstoffgases oxydirt worden, und kann zu neuen Untersuchungen wieder angewandt werden. Nur wenn die organische Substanz nicht rein, sondern in Verbindung mit gewissen unorganischen Basen der Untersuchung unterworfen wurde, muss dies bemerkt werden, da das Oxyd dann nicht rein ist, und zu gewissen Zwecken nicht benutzt werden darf.

Statt die organische Substanz mit Kupferoxyd gemengt der Verbrennung zu unterwerfen, kann man sie auch ungemengt in dem Apparat Fig. 62 vollständig verbrennen. Diese Methode erfordert zwar bei weitem mehr Aufmerksamkeit und Vorsicht, aber sie bietet andererseits so viele Vortheile dar, dass gewiss jeder, der nach längerer Uebung sie vollständig kennen gelernt hat, sie jeder anderen Methode vorziehen wird.

Man wägt die zu untersuchende organische Substanz in einem kleinen Schiffchen von Platinblech ab. Ein solches Schiffchen kann man sich sehr leicht biegen und ihm die Form von beistehender Figur 64 geben, in welcher es nur etwas kleiner dargestellt ist, als seine natürliche Gröfse sein muss. Es kann leicht in die Verbrennungsröhre durch einen etwas dicken Platindraht geschoben werden. Man kann sich auch solcher Schiffchen von Porcellan bedienen, welche noch den Vortheil haben, dass sie mit einer Oese versehen sind, vermittelst welcher man sie leichter aus der Verbrennungsröhre herausziehen kann. Ein solches ist in beistehender Figur 65 auch nur um etwas kleiner abgebildet, als seine natürliche Gröfse beträgt.

Fig. 64.

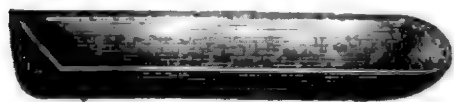
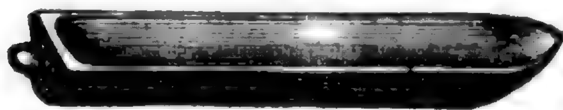


Fig. 65.



Die an beiden Seiten offene Verbrennungsröhre wird zu zwei Drittel ihrer Länge mit Kupferoxyd gefüllt, so dass der vordere Theil der Röhre ganz leer bleibt. Es ist nicht nöthig, dasselbe vorher durchzuglühen. Man legt es in einen Verbrennungsofen *B* (Fig. 62), und verbindet das Ende auf die oben beschriebene Weise mit dem Gasbehälter *A*, welcher Sauerstoffgas enthält, das durch den Kugelapparat *h*, der mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, und durch die Röhre *g*, die Kalihydrat enthält, geleitet wird. Das Ende *b* der Verbrennungsröhre bleibt offen. Man erhitzt nun das Verbrennungsrohr durch glühende Kohlen, und wenn es bis zum Glühen gebracht worden ist, leitet man, indem man den Hahn *i* öffnet, Sauerstoffgas über das glühende Oxyd, wodurch dasselbe vollständig getrocknet wird. Dann bringt man, nachdem man den Hahn *i* geschlossen hat, an *b* die gewogene Chlorcalciumröhre *c*, den gewogenen, mit Kalilösung gefüllten Kugelapparat *d*, und endlich die gleichfalls gewogene Röhre *e*, welche festes Kalihydrat enthält, und überzeugt sich nun von dem vollständigen Schliefsen aller Fugen auf die oben S. 957 angeführte Weise. Man nimmt darauf die Kohlen von der Verbrennungsröhre fort, und lässt allenfalls nur einige in dem Theile *b*, wo das Kupferoxyd liegt. Nachdem der Theil der Röhre bei *a* ziemlich erkaltet ist, öffnet man bei *a* und schiebt vorsichtig das Schiffchen mit der gewogenen organischen Substanz in die Verbrennungsröhre, so dass es mit dem vorderen Ende in die Nähe des Kupferoxyds kommt (Fig. 66),

Fig. 66.

worauf man sogleich bei *a* wieder verschliefst. Um zu verhindern, dass der vordere Theil des Schiffchens, der das Kupferoxyd berührt, nicht von ihm beschmutzt werde, was besonders, wenn die organische Substanz in demselben einen zu wägenden feuerbeständigen Rückstand hinterlässt, verhütet werden muss, so legt man zwischen das Schiffchen und das Kupferoxyd etwas ausgeglühten Asbest.

Man legt nun zuerst Kohlen um den Theil der Verbrennungsröhre, der das Kupferoxyd enthält, und bringt dieses zum Glühen, während man einen sehr langsamen Strom von Sauerstoffgas entwickelt. Man fängt dann an, die Stelle der Röhre, wo das Schiffchen liegt, sehr behutsam zu erhitzen, am besten

durch eine glühende Kohle, die man sogleich entfernt, wenn die Zersetzung der organischen Substanz etwas rascher zu werden anfängt. Die Dämpfe, die durch den Einfluss der Hitze sich zu entwickeln beginnen, werden vollkommen zu Wasser und zu Kohlensäure oxydirt, wenn sie über das glühende Kupferoxyd streichen. Diese Oxydation geschieht mehr durch den Einfluss des Kupferoxyds, das dadurch auf der Oberfläche reducirt wird, als durch den des Sauerstoffgases, wenn dieses, wie es nothwendig ist, nur sehr langsam durch den Apparat geleitet wird. Wenn man sieht, dass die Oberfläche des Kupferoxyds eine röthliche Farbe durch reducirtes Kupfer angenommen hat, so hört man mit der Erhitzung des Schiffchens auf, während man den Theil der Röhre, wo das Kupferoxyd liegt, stark zu glühen fortfährt, und lässt das reducirte Kupfer durch das darüber geleitete Sauerstoffgas sich oxydiren. Sobald es die schwarze Farbe wieder erhalten hat, fährt man mit der vorsichtigen Erhitzung des Schiffchens fort; lässt aber jedesmal, wenn reducirtes Kupfer sich zeigt, dieses sich oxydiren. Wenn endlich nach langem vorsichtigen Erhitzen nur noch schwarze Kohle im Schiffchen übrig ist, wird dasselbe stärker erhitzt, damit alle Kohle vollständig durch das darüber strömende Sauerstoffgas oxydirt werde.

Ist die organische Substanz vollständig verbrannt, so lässt man noch ferner Sauerstoffgas durch den Apparat strömen, und verfährt wie vorher. Das Schiffchen wird aus der Verbrennungsröhre nach dem Erkalten vorsichtig durch einen am Ende etwas gekrümmten Draht herausgezogen.

Diese Methode erfordert sehr viele Aufmerksamkeit. Denn wenn man die Stelle der Verbrennungsröhre, wo das Schiffchen liegt, anfangs unvorsichtiger Weise etwas zu stark oder zu lange erhitzt, so erzeugen sich zu viel flüchtige Dämpfe und Producte, die nicht vollständig durch das Kupferoxyd oxydirt werden können, und die theils bei *f* entweichen, wo man ihre Gegenwart deutlich durch den Geruch wahrnehmen kann, theils sich in der Chlorcalciumröhre *c* und in dem Kaliapparate *d* ablagern.

Dagegen sind die Vortheile dieser Methode sehr überwiegend. Theils braucht man die organische Substanz nicht gepulvert anzuwenden, sondern kann sie in ganzen Stücken der Untersuchung unterwerfen; daher sich diese Methode vorzüglich auch für solche Substanzen eignet, welche wegen ihrer Zähigkeit sich nicht pulvern lassen, oder welche von einem halb flüs-

sigen Aggregatzustande sind. Ferner kann man sich jedesmal vollkommen überzeugen, ob die angewandte organische Substanz vollkommen frei von jeder Spur von eingemengter unorganischer Materie sei. Denn hinterlässt sie nach der Verbrennung eine geringe Menge von Asche, so kann diese dem Gewichte nach sehr genau bestimmt werden, wenn man vorher das Schiffchen genau gewogen hat. Hat man nun nicht die reine organische Substanz zur Untersuchung angewandt, sondern die Verbindung derselben mit einer unorganischen feuerbeständigen Base, so braucht die Menge derselben nicht durch einen besonderen Versuch ermittelt zu werden, weil sie ihrer ganzen Menge nach im Schiffchen zurückbleibt, und genau gewogen werden kann. Deshalb wendet man diese Methode vortheilhaft zur Untersuchung von Verbindungen an, von denen man sich keinen grofsen Vorrath verschaffen kann. Ferner ist man bei Anwendung dieser Methode des unangenehmen Trocknens des Kupferoxyds vermittelst der Handluftpumpe bei erhöhter Temperatur ganz überhoben; und endlich bleibt das Kupferoxyd nach der Verbrennung vollkommen rein und unverändert zurück, und kann zu neuen Untersuchungen angewandt werden.

Ist die organische Substanz mit einer Base verbunden, die sich vollkommen durch die Hitze reducirt, wie z. B. mit Silberoxyd, oder welche beim Erhitzen das Platin des Schiffchens sehr angreifen kann, so wendet man ein Schiffchen von Porcellan an.

Besonders aufmerksam muss man bei der Analyse sehr flüchtiger Substanzen sein. Wenn die Dämpfe derselben sich in der Verbrennungsröhre auf Kosten des Sauerstoffgases oxydiren, so kann dies Veranlassung zu kleinen Explosionen geben, die zwar selten gefährlich sind, aber doch eine geringe Menge von Kupferoxyd aus der Verbrennungsröhre in die Chlorcalciumröhre schleudern können. Man muss daher die Dämpfe flüchtiger Substanzen möglichst durch das Kupferoxyd und nicht durch das Sauerstoffgas oxydiren lassen, und überhaupt das Schiffchen nur mit der äufsersten Vorsicht erhitzen.

Hess wendet bei Verbrennungen dieser Art eine Spirituslampe an, deren Gebrauch auch ziemlich allgemein, wenigstens in den Gegenden geworden ist, wo der Alkohol in niedrigem Preise steht. Namentlich haben sich Erdmann und Marchand derselben bei ihren Untersuchungen immer bedient, und die Einrichtung derselben nach und nach wesentlich verbessert. Die

Methode ist auch in der That zweckmäfsig. Sie vereinigt eine grofse Sauberkeit noch mit dem Vorzuge bei der Ausführung, dass man durch die strahlende Wärme der angewandten Spirituslampe bei weitem weniger belästigt wird, als durch die besonders bei sehr warmer Jahreszeit oft unerträgliche Hitze des Kohlenfeuers; allein sie ist offenbar kostspieliger, als die der Anwendung des Kohlenfeuers.

Der Apparat, nach seiner jetzigen Einrichtung, ist folgender: Die Lampe *A* (Fig. 67) besteht aus einem trogförmigen Be-

Fig. 67

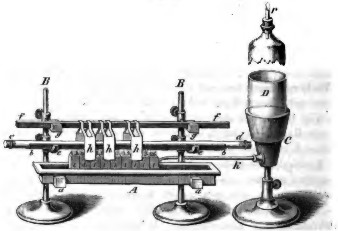
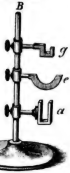


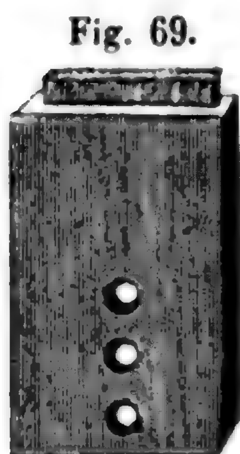

Fig 68.




hälter zur Aufnahme des Brennspiritus; sie wird getragen von den Armen *a a* der beiden Stative *B B*, wovon Fig. 68 eine Seitenansicht darstellt. *b b* ist eine Rinne von Eisenblech, in welcher das Verbrennungsrohr *c d* liegt. Die Rinne wird mit etwas Magnesia bestreut, um das Ansintern des Verbrennungsrohrs zu verhindern; sie liegt mit dem Verbrennungsrohre auf den Armen *e e* der beiden Stative. *f f* ist ein Eisenstab, der auf den Armen *g g* ruht, und der dazu bestimmt ist, die Schornsteine *h h h* zu tragen, die zum Zusammenhalten der Flamme dienen. In der Rinne des Troges stehen mehrere an einander

gereihte mit *iii* bezeichnete Dochthalter von Weifsblech, welche breite platte Dochte enthalten, und unten, wo sie mit dem Dochte in den Alkohol tauchen, mehrfach durchlöchert sind. Ihre Construction ist in Fig. 69 deutlicher erkennbar. Die Lampe *A* ist durch das Rohr *k* mit einem Gefäfse *C* in Verbindung gesetzt, in welchem eine Flasche *D* mit Brennspiritus umgestürzt ist. Den Hals dieser Flasche verkorkt man mit einem Pfropfen, durch welchen man ein kleines Glasrohr *r* gesteckt hat, das an seinem äufseren Ende schräg abgeschnitten ist. Vermittelst des Gefäfses *C* mit der Flasche *D* wird die Lampe beim Gebrauch beständig mit Alkohol gespeist.

Fig. 69.



Bei der Verbrennung wird das Ende *c* des Verbrennungsrohrs auf dieselbe Weise mit einem Gasbehälter, der mit Sauerstoffgas gefüllt ist, in Verbindung gebracht, wie es in Fig. 62 S. 956 gezeigt ist. Das Sauerstoffgas muss auch hier zur Reinigung durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat und durch eine U-förmige Röhre mit festem Kalihydrat streichen. An das andere Ende *d* des Verbrennungsrohrs werden, wie bei dem Apparat Fig. 62, ein gewogenes Chlorcalciumrohr, ein gewogener Kaliapparat, und eine gewogene, mit festem Kalihydrat gefüllte, Röhre angebracht, um die Producte der Verbrennung, Wasser und Kohlensäure, zu sammeln.

Die Lampe *A* ist von Messingblech gearbeitet, die Dochthalter *i* aber müssen von Weifsblech sein, da dasselbe nicht ein so guter Wärmeleiter wie Messing ist. Sind die Dochthalter von Messing, so werden sie bei einer Verbrennung sehr heifs, und erhitzen den Brennspiritus in der Lampe so stark, dass er sich bei der geringen Entfernung von dem brennenden Dochte entzünden, und in der ganzen Länge der Lampe brennen kann, was leicht äufserst unangenehm wird, da sich dann das Verbrennungsrohr an Stellen erhitzt, wo noch keine Erwärmung stattfinden darf.

In dem Verbrennungsrohr kann man entweder die organische Substanz mit dem Kupferoxyd gemengt verbrennen, oder dieselbe auf einem Schiffchen in die Röhre bringen. Im ersteren Falle kann man, um die Anwendung der Handluftpumpe

nicht nöthig zu haben, die Mengung auf die S. 951 beschriebene Weise ausführen.

Die Verbrennung wird darauf auf folgende Weise geleitet: Zuerst erhitzt man durch Einsetzen von Dochten den Theil des Verbrennungsrohrs, wo reines Kupferoxyd liegt, und erhält ihn während des ganzen Versuchs im Glühen. Dann setzt man einen Docht ein, wo die Mengung der organischen Substanz mit Kupferoxyd, oder das Schiffchen mit der organischen Substanz liegt, während man einen höchst langsamen Strom von Sauerstoffgas durch den Apparat leitet. Durch Hin- und Herbewegen des Dochtes verhindert man, dass die organische Substanz nicht plötzlich zu stark erhitzt werde. Man verfährt dann im Uebrigen wie bei der Behandlung durch Kohlenfeuer.

Bei Anwendung der Alkohollampe zur Verbrennung der organischen Substanzen ereignet es sich bisweilen bei unvorsichtiger Erwärmung, dass im Anfange der Operation die Verbrennungsröhre springt. Es kommt dies hier wenigstens öfter vor, als bei Anwendung von Kohlenfeuer. Dagegen kann eine Verbrennungsröhre, welche der Alkoholflamme ausgesetzt gewesen ist, öfter wieder gebraucht werden, als eine durch Kohlenfeuer behandelte, welche mit Sicherheit nur zwei- bis dreimal angewandt werden darf, und auch dies nur, wenn sie nicht zu stark geglüht worden war. Uebrigens darf man die Alkoholflamme nicht zur Verbrennung anwenden, wenn die organische Substanz nur durch Kupferoxyd allein oxydirt werden soll, weil sie dann nicht hinlängliche Hitze hervorbringt. Nur bei der vereinten Wirkung des Sauerstoffgases und des Kupferoxyds kann sie zweckmäfsig gebraucht werden.

Was nun die Analyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen betrifft, so ist von der Bestimmung des Stickstoffs in denselben ausführlich schon S. 812 die Rede gewesen. Gewöhnlich bestimmt man in einer zweiten gewogenen Menge der organischen Substanz die gemeinschaftliche Menge der Kohle und des Wasserstoffs nach einer der so eben angegebenen Methoden. Wendet man zur Verbrennung nur Kupferoxyd an, so muss in das vordere Ende der Verbrennungsröhre metallisches Kupfer gelegt werden, um die Bildung von Stickstoffoxydgas zu verhindern. Das Stickstoffgas entweicht bei diesem Versuche aus dem Kaliapparate. Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen durch Kupferoxyd wird daher in keiner Periode der Operation das sich entwickelnde Gas vollständig durch die Kalilösung ab-

sorbirt. Es ist daher zweckmäfsig, an dem Kaliapparat noch eine kleine gewogene Röhre mit festem Kalihydrat anzubringen.

Enthält die organische Substanz aufser Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff noch Schwefel, so wird der Schwefelgehalt durch eine besondere Untersuchung gefunden. Man wendet dazu eine von den Methoden an, die S. 744 beschrieben sind. Einen anderen Theil der organischen Substanz verbrennt man mit Kupferoxyd, um die Menge der Kohle und des Wasserstoffs zu bestimmen. Da aber hierbei sich, wie schon S. 745 bemerkt worden ist, mit der Kohlensäure etwas schweflichte Säure verflüchtigen kann, welche beide gemeinschaftlich von der Kalilösung absorbirt werden, so bringt man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparat noch eine kleine Röhre an, welche braunes Bleisuperoxyd enthält. Dieses absorbirt die schweflichte Säure vollständig, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet, und die Kohlensäure dringt dann rein in den Kaliapparat. Eine kleine Ungenauigkeit findet hier bei der Bestimmung des Wassergehaltes Statt, indem das Wasser, welches sich in der leeren Kugel der Chlorcalciumröhre ansammelt, schweflichte Säure aufgelöst enthält. Man wendet daher hier zweckmäfsiger eine vollständig mit Chlorcalcium gefüllte Röhre an; wie sie in Fig. 56 (S. 943) abgebildet ist. Wenn das Wasser vollständig vom Chlorcalcium aufgenommen ist, so wird weniger von der schweflichten Säure absorbirt.

Es ist schon oben S. 950 bemerkt worden, dass wenn ein etwas bedeutender Gehalt von Schwefel in der organischen Substanz übersehen worden ist, der Sauerstoffgehalt sehr hoch ausfallen müsste. In manchen schwefelhaltigen organischen Substanzen ist der Schwefelgehalt schwer zu entdecken, und kann erst gefunden werden, wenn man die organische Substanz nach den Seite 457 und S. 745 beschriebenen Methoden vollständig oxydirt.

Enthält eine organische Substanz neben Schwefel auch noch Stickstoff, so wird derselbe in einer besonderen Menge nach einer der Methoden, die Seite 812 beschrieben worden sind, bestimmt.

Enthält die organische Substanz Chlor, so wird dieses in einer besonderen Menge nach den S. 741 beschriebenen Methoden bestimmt. In einer anderen Menge bestimmt man den Kohle- und den Wasserstoffgehalt, wendet dazu aber aus Gründen die schon S. 742 erwähnt worden sind, nicht Kupferoxyd,

sondern chromsaures Bleioxyd an (S. 953). Bei Anwendung desselben bildet sich basisches Chlorblei, welches weniger flüchtig als Kupferchlorür ist.

Sind in der organischen Substanz feuerbeständige unorganische Substanzen enthalten, so bleiben diese zurück, wenn die Verbrennung der Substanz in einem Schiffchen geschah (S. 960), und können dann ihrer Menge nach bestimmt werden. Will man sich bei der Verbrennung nicht des Schiffchens bedienen, so muss die organische Substanz in einer anderen Menge nach dem S. 766 erörterten Verfahren bestimmt werden. In beiden Fällen ist aber zu bemerken, dass in der erhaltenen Asche Kohlensäure enthalten sein kann, welche von der Kohle der organischen Substanz herrührt, und nicht oder nur theilweise durch die Hitze verflüchtigt wird, wenn sie an Alkalien oder an alkalische Erden gebunden ist.

Wendet man die Verbindung der organischen Substanz mit einer unorganischen Base zur Untersuchung an, so kann man, wenn man sich des Schiffchens bedient, wie schon S. 962 erwähnt worden, die Bestandtheile der organischen Substanz und die Menge der Base zugleich finden. Will man aber das Schiffchen nicht anwenden, so muss man in einer zweiten Menge der Verbindung die Menge der unorganischen Base bestimmen.

Berzelius wandte in früheren Zeiten, wie schon S. 937 bemerkt, fast immer die Verbindung der organischen Substanz mit Bleioxyd an. Die Untersuchung der Bleioxydverbindung geschieht auf eine einfache Weise. Sie wird erst vollkommen getrocknet, und in einem tarirten Uhrglase, welches aber durch die Einwirkung der Hitze nicht springen darf, oder auf einem Scherben eines Glaskolbens von dünnem Glase, oder besser in einem kleinen leichten Porcellantiegel abgewogen. Man erhitzt sodann das Ganze über der Flamme einer Weingeistlampe am besten so, dass die Bleioxydverbindung in einem Punkte zu glimmen anfängt, worauf dann die Hitze vermindert wird, damit die Verbrennung von der angezündeten Stelle langsam fortschreitet. Ohne diese Vorsichtsmafsregel nimmt die Hitze bei der Verbrennung des Salzes leicht so zu, dass die Masse lebhaft glühend wird, und etwas Blei verdampft. Nach beendeter Verbrennung erhitzt man die Masse, damit keine unverbrannte Kohle zurückbleibe, bis zum anfangenden Glühen. Nach dem Erkalten wägt man sie. Der geglühte Rückstand ist ein Gemenge von Bleioxyd mit metallischem Blei. Wenn man ihn

mit verdünnter Essigsäure übergiefst, so löst sich zuerst das Bleioxyd auf, und dann, wenn mehr Essigsäure hinzukommt, backt das pulverförmige Metall zu einer zusammenhängenden Masse zusammen. Man wäscht dieses gut mit Wasser ab, welches man vorsichtig abgiefst, was wegen der grofsen Schwere des metallischen Bleies leicht geschehen kann. Man setzt das Waschen so lange fort, bis das abgegossene Wasser nicht im Mindesten mehr durch Schwefelwasserstoffwasser gebräunt wird, und trocknet das metallische Blei im Wasserbade oder im Stubenofen; darauf wägt man es. Auf 100 Theile des reducirten Bleies werden zu dem geglühten Rückstand 7,725 Theile Sauerstoff addirt, wodurch man die ganze Menge des Bleioxyds erfährt, das in der Bleiverbindung enthalten war. Der Gewichtsverlust ergiebt die Menge der organischen Substanz, wenn die Verbindung vollkommen wasserfrei war. Dieser Versuch, der nur mit kleinen Mengen angestellt zu werden braucht, und der einige Mal wiederholt werden kann, giebt bei einiger Vorsicht ein weit genaueres Resultat, als wenn man auf irgend eine andere Weise die Menge des Bleioxyds in der Verbindung bestimmen wollte, und hat den grofsen Vorzug vor allen übrigen, dass er in sehr kurzer Zeit vollendet ist.

Brunner hat gefunden, dass man unmittelbar die ganze Menge des Bleioxyds in der Bleioxydverbindung leicht und sicher erhält, wenn man die zu verbrennende Verbindung auf einem Uhrglase oder selbst in einem Porcellantiegel mit ihrem zwei- bis dreifachen Volumen an mäfsig feinem, mit Chlorwasserstoffsäure ausgezogenen, vom Staube durch Schlämmen mit Wasser gereinigten und wieder getrockneten Quarzsandes mengt, dieses Gemenge auf dem Uhrglase oder in dem Porcellantiegel genau tarirt, und hierauf unter Umrühren mit einem etwas flach gedrückten Glasstabe auf der Weingeistlampe so lange röstet, bis alles in ein rein gelbes Pulver verwandelt ist, und beim Umrühren während des Erhitzens sich keine Fünkchen mehr erzeugen. Die nach dem Erkalten sich zeigende Gewichtsabnahme giebt unmittelbar die in der Verbindung enthaltene Menge der organischen Substanz. Durch das Mengen der organischen Substanz mit Quarzpulver wird nämlich die Verbrennung langsamer und gleichförmiger bewirkt. Die Masse kommt nie in heftiges Glühen, backt nicht zusammen, bläht sich nicht auf, und durch die vielen Zwischenräume, so wie durch das Umrühren des Gemenges wird die Luft jedem Theilchen zugeführt, so dass die Verbrennung

leicht und vollständig geschieht. Um sich von der vollständigen Oxydation zu überzeugen, zieht man den Rückstand mit verdünnter Essigsäure aus, und entfernt das essigsaure Bleioxyd vollständig durch Waschen mit Wasser. Uebergiefst man hierauf den Quarz mit Salpetersäure, so wird diese bei gehörig ausgeführter Verbrennung keine wägbare Menge von Blei aufnehmen.

Ist die organische Verbindung im unverbundenen Zustande flüchtig, oder wird sie durch Schwefelsäure leicht in flüchtige Verbindungen zerlegt, so kann die Bleioxydverbindung leicht auf die Weise untersucht werden, dass man sie mit Schwefelsäure übergiefst, das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd glüht, um es von aller anhängenden freien Schwefelsäure zu befreien, und aus ihm den Bleioxydgehalt berechnet.

Hat man die organische Substanz an Silberoxyd gebunden, so ist die Analyse des Silberoxydsalzes noch einfacher, als die der Bleioxydverbindung. Man braucht nur eine gewogene Menge der Silberoxydverbindung auf einem Uhrglase oder besser in einem kleinen leichten Porcellantiegel vorsichtig auf die oben erwähnte Weise bis zum anfangenden Glühen zu erhitzen, worauf reines metallisches Silber zurückbleibt, das zur Sicherheit noch einmal durchgeglüht wird. Man berechnet es zu Silberoxyd, das von der Verbindung abgezogen, die Menge der organischen Substanz giebt.

Man bindet gewöhnlich die organische Substanz um so lieber an Silberoxyd, als diese Base vorzugsweise die Eigenschaft hat, mit den organischen Säuren wasserfreie Salze zu bilden, die man gewöhnlich leicht sehr rein erhalten kann, da sie meistentheils unlöslich oder sehr wenig löslich sind. Das Silberoxyd verbindet sich ferner gewöhnlich nur in einem einzigen Verhältniss mit organischen Säuren, und hat weit weniger die Neigung basische Salze mit ihnen zu bilden, als das Bleioxyd.

Hierbei ist aber zu bemerken, dass manche Silberoxydverbindungen mit organischen Säuren beim Erhitzen mehr oder weniger stark verpuffen, wie z. B. die Verbindungen des Silberoxyds mit der Oxalsäure, der Mellithsäure, der Citronensäure, der Itaconsäure, der Citraconsäure, der Fumarsäure, der Chelidonsäure, und anderer organischer Säuren. Mehrere von diesen geben dann nach dem Erhitzen nicht metallisches Silber, sondern Kohlensilber. Bei allen diesen muss daher das Silber-

oxyd auf die Weise bestimmt werden, dass man es in Chlorsilber verwandelt.

Es ist schon oben S. 937 bemerkt worden, dass die Verbindungen der organischen Verbindungen mit den Alkalien und den alkalischen Erden nach dem Glühen als kohlensaure Verbindungen zurückbleiben, und dass sie deshalb nicht füglich zur Oxydation vermittelst Kupferoxyds angewandt werden können. Hat man aber keine andere Verbindung einer organischen Substanz anzuwenden, so kann allenfalls die Untersuchung auf die Weise ausgeführt werden, dass man sich des Schiffchens bedient. In diesem bleibt das Alkali als kohlensaures Alkali nach der Verbrennung zurück, und kann seinem Gewichte nach bestimmt werden; die Menge der in ihm enthaltenen Kohlensäure wird zu der hinzu gerechnet, die von der Kalilösung im Kugelapparat absorbirt worden ist. — War die organische Substanz an eine alkalische Erde, namentlich an Kalkerde gebunden, so ist es noch schwieriger ein richtiges Resultat zu erhalten, da nach der Verbrennung die kohlensaure Kalkerde im Schiffchen einen Theil ihrer Kohlensäure verloren hat. Man muss dann die Menge derselben, die bei der Kalkerde geblieben ist, bestimmen.

Es geht auch an, die Verbindungen der organischen Substanzen mit Alkalien und den alkalischen Erden auf die Weise zu untersuchen, dass man sie vermittelst des chromsauren Bleioxyds oxydirt. Es bildet sich dann nach dem Darüberleiten von Sauerstoffgas basisch-chromsaures Bleioxyd und chromsaures Alkali oder eine chromsaure alkalische Erde, die keine Kohlensäure zurückbehalten.

Ist die organische Substanz in Verbindung mit Ammoniak, aber sie selbst stickstofffrei, so untersucht man sie wie eine stickstoffhaltige Substanz. In einem Theile der Verbindung bestimmt man die Menge der Kohle und des Wasserstoffs, in einem anderen die des Stickstoffs; den Sauerstoffgehalt findet man dann aus dem Verlust. Aus dem Stickstoffgehalt berechnet man die Menge des Ammoniaks, oder vielmehr die des Ammoniumoxyds, mit welchem die organische Substanz als Säure verbunden war.

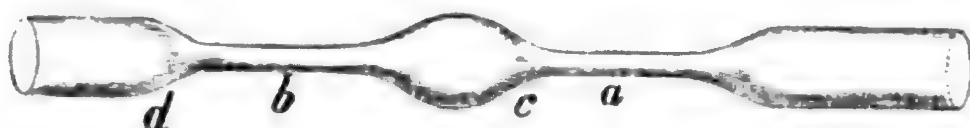
Es ist bis jetzt nur von der Untersuchung organischer Körper von festem Aggregatzustande gesprochen worden. Bei der Analyse flüssiger organischer Substanzen muss ein etwas ver-

ändertes Verfahren eingeschlagen werden, besonders wenn sie zugleich sehr flüchtig sind.

Ist die organische Substanz halb- oder dickflüssig, und dabei gar nicht, oder nur sehr schwer flüchtig, wie die fetten Oele oder die sogenannten natürlichen Balsame, so kann sie oft in einem Schiffchen abgewogen werden, und dann behandelt man sie nach dem S. 960 beschriebenen Verfahren.

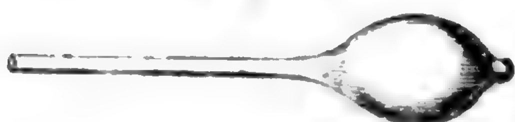
Sind aber die organischen Substanzen leichtflüssig und dabei sehr flüchtig, so werden sie in kleine Glaskugeln eingeschlossen. Solche Glaskügelchen, wie sie auch zum Abwägen von flüssigen und flüchtigen Chlormetallen und von anderen flüchtigen Flüssigkeiten angewandt werden (S. 574), werden aus Glasröhren von leicht schmelzbarem Glase, das mäfsig dicke Wände hat, leicht bereitet. Man zieht ein Stück der Glasröhre an zwei Stellen bei *a* und *b* so aus, wie es beistehende Figur 70. zeigt,

Fig. 70.




schmelzt die Röhre bei *c* ab, bläst, wenn man die Kugel gröfser haben will, dieselbe etwas auf, und schneidet dann bei *d* ab. So erhält man die Kugel Fig. 71. Man wägt sie zuerst leer und füllt sie mit der zu untersuchenden Flüssigkeit auf die Weise, dass man sie erwärmt, und mit der Spitze in die Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten der Kugel tritt ein Theil der letzteren in dieselbe. Einige Chemiker schmelzen die Spitze des Glaskölbchens wieder zu; dies ist aber in den meisten Fällen nicht nöthig, denn wenn die Flüssigkeit nicht sehr flüchtig und der Hals des Kölbchens ziemlich lang ist, so verdampft während des Wägens nichts von der Flüssigkeit. Nach dem Wägen schiebt man das Kölbchen in das Verbrennungsrohr eines Apparats, der schon vorher zusammengestellt ist, und der schon durchgeglühtes wasserfreies Kupferoxyd enthält (Fig. 62 oder Fig. 67). Darauf verfährt man ganz so, als wenn man das Schiffchen in das Verbrennungsrohr bringt.

Fig. 71.



Ist die organische Substanz aber sehr flüchtig, so schmelzt man, nachdem man das Glaskölbchen gefüllt hat, die Spitze des-

selben zu. Dies geschieht mit Hülfe des Löthrohrs, ohne dass dabei etwas vom Glase verloren geht. Nach dem Wägen macht man im Halse einen feinen Feilstrich, bricht dann die Spitze rasch ab, und bringt schnell Kölbchen und Spitze in das Verbrennungsrohr.

Nur bei ganz aufserordentlich flüchtigen Flüssigkeiten bringt man das Glaskölbchen zugeschmolzen in das Verbrennungsrohr. Dann muss es aber von sehr dünnem Glase sein, so dass es bei der ersten Einwirkung der Hitze zerspringt, welche man an der Stelle desVerbrennungsrohrs, wo das Kölbchen liegt, anbringt. Aber dieses Verfahren muss nur in seltenen Fällen angewandt werden, da bei demselben die Operation sehr leicht verunglücken kann. Denn bei dem Zersprengen entwickelt sich mit einem Mal zu viel Dampf, so dass ein Theil desselben unoxydirt entweichen kann, auch wenn er über eine sehr lange Schicht von glühendem Kupferoxyd streicht, und wenn man auch sogleich mit Erhitzung der Stelle, wo das Kölbchen lag, aufhört. Es wird dann leicht ein Theil des Kupferoxyds in die Chlorcalciumröhre geschleudert.

Die Glaskölbchen kann man auch bei der gewöhnlichen Methode der Verbrennung anwenden (Fig 59). Man schüttet in die Verbrennungsröhre erst etwas Kupferoxyd, dann das Glaskölbchen (besser in diesem Fall zwei statt eines), und zwar so, dass der Hals des Kölbchens der Spitze des Verbrennungsrohrs zugekehrt ist, und füllt darauf das Rohr mit Kupferoxyd. Dieses muss auf die S. 950 beschriebene Weise vorher von aller Feuchtigkeit befreit worden sein, und nach dem dort erörterten Verfahren in die Röhre geschüttet werden.

Da bei Erhitzung der Glaskölbchen, nachdem man sie, mit der organischen Flüssigkeit gefüllt, in die Verbrennungsröhre gebracht hat, zuletzt noch Dampf in den Kölbchen bleiben, oder sich selbst Kohle in denselben absetzen kann, die auch, wenn durch das Verbrennungsrohr Sauerstoffgas geleitet wird, nicht verbrennt, so ist es zweckmäfsig, die Kugel, ehe man den Hals derselben auszieht, mit trockenem Kupferoxyd, oder besser mit chromsaurem Bleioxyd zu füllen, dann erst den Hals zu verlängern, sie zu wägen, darauf etwas zu erhitzen, um die Flüssigkeit in dieselbe aufsteigen zu lassen, sie wiederum zu wägen, und sie endlich in das Verbrennungsrohr zu bringen. Durch gelindes vorsichtiges Erwärmen der Stelle, wo die Kugel liegt, entweicht nach und nach alle Flüssigkeit aus der

Kugel; der Dampf wird durch das glühende Kupferoxyd, worüber er strömt, zersetzt. Um die letzten Spuren des Dampfes, und die etwa in dem Kölbchen abgesetzte Kohle zu oxydiren, wird dann auch die Stelle des Rohres, wo das Kölbchen liegt, bis zum Glühen gebracht.

Bei allen Verbrennungen von sehr flüchtigen organischen Substanzen, muss man sehr vorsichtig sein, weil gar zu leicht ein Theil des Dampfes unoxydirt entweicht, auch wenn die Verbrennung durch Sauerstoffgas unterstützt wird. Man bemerkt dann oft Nebel in den Kugeln des Kaliapparates, und leitet man Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr, so zeigen sich, wenn es bei *f* (Fig. 62) entweicht, Dämpfe. Auch entstehen oft kleine, nur selten gefahrvolle Detonationen im Verbrennungsrohr, wenn der Dampf der organischen Substanz mit Sauerstoffgas sich gemengt hat. Wenn man dann bei *f* einen brennenden Körper nähert, so kann leicht eine gefährliche Detonation entstehen, die den ganzen Apparat zu zertrümmern vermag, weil die Chlorcalciumröhre, der Kaliapparat und die Kaliröhre mit einer Art Knallluft angefüllt sind.

Vor allen Dingen ist es nothwendig, dass man bei Verbrennungen von sehr flüchtigen Stoffen ein längeres Verbrennungsrohr wählt, und mehr Kupferoxyd anwendet, als bei der Untersuchung von nicht oder wenig flüchtigen Substanzen. Der vordere Theil des Verbrennungsrohrs, in welchem reines Kupferoxyd liegt, wird während der ganzen Operation in starkem Glühen erhalten, und der Theil des Rohrs, wo die flüchtige Substanz liegt, höchst vorsichtig und langsam durch eine glühende Kohle erwärmt, die man sogleich entfernt, wenn dadurch die Entwickelung von Kohlensäure zu rasch geht. Man hört auch mit dieser Erhitzung auf, wenn die Oberfläche des reinen Kupferoxyds sich in metallisches Kupfer verwandelt. Dies muss dann erst durch darüber strömendes Sauerstoffgas in Oxyd verwandelt worden sein, ehe man durch Erhitzung der Substanz wieder etwas von derselben verflüchtigt. Man schützt deshalb sorgfältig durch einen oder auch durch zwei Schirme (Fig. 60) den Theil des Verbrennungsrohrs, wo die flüchtige Substanz sich befindet.

Je flüchtiger die Flüssigkeit ist, um so mehr vermehren sich die Schwierigkeiten bei der Untersuchung. Hat die Flüssigkeit einen Kochpunkt unter 40° bis 50° C., so ist es rathsam, ein sehr langes Verbrennungsrohr und eine sehr lange Schicht von

reinem Kupferoxyd anzuwenden, das während der ganzen Operation im Glühen bleibt. Das Abwägen geschieht in einem Kölbchen, das mit chromsaurem Bleioxyd gefüllt ist, und einen sehr langen Hals hat, der in eine sehr feine Spitze endet.

Hat man durch die Analyse die procentische Zusammensetzung der organischen Substanz gefunden, so muss man suchen die Zusammensetzung durch eine rationelle Formel auszudrücken. Dies hat weniger Schwierigkeiten, wenn die organische Verbindung eine entschiedene Säure ist, oder doch gegen starke unorganische Basen die Rolle einer Säure spielen kann, und sich mit ihnen zu salzartigen Verbindungen nach einfachen bestimmten Verhältnissen verbindet. Auch wenn die organische Substanz basische Charaktere hat, und sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigt, hat die Aufstellung einer rationellen Formel gewöhnlich keine Schwierigkeit. Am schwierigsten ist dies aber bei organischen Substanzen, die einen vollkommenen indifferenten Charakter besitzen.

Die Aufstellung einer blofsen empirischen Formel, die man erhält, wenn man in den procentischen Gehalt eines jeden der elementaren Bestandtheile mit dem Atomgewicht derselben dividirt, wobei sich die erhaltenen Quotienten wie die Atome verhalten, hat keinen grofsen Werth. Aber wenn sich die organische Substanz als Säure mit einer unorganischen Base, z. B. mti Bleioxyd oder mit Silberoxyd, zu einem neutralen wasserfreien Salze verbindet, und man auf die oben beschriebene Weise die Menge der Base in der Verbindung bestimmt hat, so erhält man das Atomengewicht der organischen Substanz, da in den neutralen wasserfreien Salzen in den meisten Fällen ein Atom der Base mit einem Atom der Säure verbunden ist. Nur bei den Säuren, welche man (etwas unbestimmt) zwei- und mehrbasische Säuren genannt hat, ist dies nicht der Fall. Es würde aber die Gränzen dieses Handbuches überschreiten, wenn hier ausführlich erörtert werden sollte, in welchen Fällen man eine Säure für eine zwei- oder mehrbasische erklären könnte.

Wenn nun aber der Sauerstoff der unorganischen Base mit dem Sauerstoff der organischen Säure in keinem einfachen Verhältniss steht, wenn letzterer kein Multiplum mit einer ganzen Zahl von ersterem ist, und wenn der Sauerstoff der Säure von einem Vielfachen des Sauerstoffs der Base bedeutend abweicht, so sind entweder Fehler bei der Untersuchung

vorgefallen, oder die zur Untersuchung angewandte Verbindung war nicht rein.

Was die organischen Salzbasen betrifft, so untersucht man ihre Verbindungen mit unorganischen Säuren. Sie verbinden sich wie Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren, z. B. mit Schwefelsäure unter Bindung von einem Atom Wasser, das nicht als Krystallwasser in den Salzen enthalten ist, und das, wie bei den Ammoniaksalzen, nicht vertrieben werden kann, ohne das Salz zu zerstören, und mit den Wasserstoffsäuren, z. B. mit Chlorwasserstoffsäure, ohne sie zu verändern und den Wasserstoff aus ihnen auszuscheiden. Man bestimmt in diesen Salzen die Menge der unorganischen Säure, und zwar mit der gröfsten Genauigkeit, weil schon ein sehr kleiner Fehler in der Bestimmung derselben bei der geringen Menge der Säure und bei der complicirten Zusammensetzung der organischen Base die chemische Formel von letzterer wesentlich verändern könnte. Gewöhnlich werden auch die Doppelverbindungen der chlorwasserstoffsauren organischen Basen mit Platinchlorid der Untersuchung unterworfen, weil in ihnen die Menge des metallischen Platins sicher und leicht, wie in dem Ammoniumplatinchlorid, gefunden werden kann, und sie eine ähnliche Zusammensetzung wie dieses haben.

Was nun die indifferenten organischen Stoffe betrifft, welche weder saure noch basische Eigenschaften besitzen, so giebt es keine allgemeinen Regeln, um die chemische Formeln derselben festzustellen. Die Chemiker müssen sich in diesem Fall durch Schlüsse und Analogien leiten lassen, die in diesem Werke unmöglich umständlich erörtert werden können.

---

# Zusätze und Verbesserungen.

---

## Zu Seite 9.

Bestimmung des Kali's als Kieselfluorkalium. — Man kann das Kali aus manchen Auflösungen als Kieselfluorkalium fällen. Dieses ist in Wasser nicht unauflöslich, sondern nur schwerlöslich, aber vollkommen unlöslich in einer Flüssigkeit, welche mit Alkohol versetzt worden ist. Wenn man daher die Auflösung eines Kalisalzes mit einem Ueberschuss von Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt, und ein der ganzen Flüssigkeit gleiches Volumen von starkem Alkohol hinzufügt, so wird alles Kali vollständig als Kieselfluorkalium gefällt, das mit starkem Alkohol ausgewaschen werden muss, der mit einem gleichen Volumen von Wasser verdünnt worden ist. — Das ausgewaschene voluminöse Salz wird auf einem gewogenen Filtrum bei 100° C. getrocknet, und aus dem Gewicht der Gehalt an Kali berechnet.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate. Es versteht sich, dass in der Flüssigkeit keine Substanzen enthalten sein müssen, die in verdünntem Alkohol unauflöslich sind, und daher gemeinschaftlich mit dem Kieselfluorkalium gefällt werden könnten. Das Kali muss daher an eine Säure gebunden sein, die im isolirten Zustande in Alkohol leicht auflöslich ist.

Bei der Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure zu quantitativen Untersuchungen ist der Umstand in Erwähnung zu bringen, dass eine Säure, wenn sie, auch in sehr verdünntem Zustande, lange Zeit in gläsernen Gefäfsen aufbewahrt worden, nicht rein ist, und nicht angewandt werden darf (Thl. I, S. 606). Sie muss daher vor der Anwendung frisch bereitet worden sein,

wenn man nicht Gelegenheit hat, sie in metallenen Gefäfsen, namentlich in Gefäfsen von Platin oder von Silber aufzubewahren.

## Zu Seite 10.

Wenn das Kaliumplatinchlorid geglüht werden soll, um aus der Menge des Platins die des Kali's zu berechnen, so müssen beim Glühen sorgfältig alle die Vorsichtsmaafsregeln beobachtet werden, welche ausführlich S. 246 und 247 beschrieben sind.

## Zu Seite 11.

Das Natron kann vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure auf dieselbe Weise wie das Kali vollständig aus seinen Auflösungen gefällt werden. Wie das Kieselfluorkalium ist auch das Kieselfluornatrium in einer Flussigkeit, die mit Alkohol versetzt worden ist, ganz unlöslich. Um das Natron als Kieselfluornatrium zu fällen, verfährt man ganz so, wie bei der Fällung des Kieselfluorkaliums. — Das erhaltene Resultat ist ein sehr genaues.

## Zu Seite 22.

Bei der Fällung der Baryterde als Kieselfluorbaryum ist zu bemerken, dass, da dieses nicht ganz vollkommen unlöslich in Wasser ist, man bei einer wässerigen Lösung stets einen Verlust erhält. Schlägt man es aber aus einer weingeistigen Auflösung nieder, so ist das Resultat ein sehr genaues. Man braucht indessen zur Flüssigkeit eine geringere Menge von Alkohol hinzuzufügen, als zur Fällung von Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium nothwendig ist, und zum Auswaschen kann man einen ziemlich verdünnten Alkohol anwenden. — Die anzuwendende Kieselfluorwasserstoffsäure muss ebenfalls frisch bereitet, oder nicht lange in gläsernen Gefäfsen aufbewahrt worden sein.

## Zu Seite 38.

Zum Auswaschen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia muss man sich eines Wassers bedienen, welches aus drei Theilen Wasser und einem Theil gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit besteht. Wendet man ein Waschwasser an, das weniger Ammoniak enthält, so ist man nicht sicher, dass sich nicht etwas von dem Niederschlage auflöst. Enthält aber das Waschwasser die angegebene Menge von Ammoniak, so löst sich keine Spur der Fällung auf, und man erhält die richtige Menge der Magnesia.

## Zu Seite 41.

Heintz (Pogg. Ann. Bd. 73, S. 120.) bedient sich folgender Methode, um die Magnesia von den Alkalien zu trennen: Die Lösung der Basen wird mit Ammoniak im Ueberschuss, und wenn nicht schon Chlorverbindungen in derselben vorhanden sein sollten, auch mit einigen Tropfen einer Auflösung von Chlorammonium versetzt. Entsteht dadurch eine Trübung, so fügt man so lange von der Chlorammoniumauflösung hinzu, bis die Trübung wieder verschwindet. Man fällt darauf die Magnesia durch eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser aus, und bestimmt in ihm nach dem Glühen den Gehalt an Magnesia. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Abdampfen möglichst von dem freien Ammoniak befreit, und aus derselben die Phosphorsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd entfernt. Darauf fällt man das überschüssige Bleioxyd durch eine Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, zu welcher man etwas Ammoniak hinzugefügt hat, und bestimmt in der filtrirten Flüssigkeit die Alkalien nach bekannten Methoden. Durch den Zusatz von Chlorammonium fällt das phosphorsaure Bleioxyd mit Chlorblei verbunden nieder, ohne sich mit anderen in der Auflösung enthaltenen Salzen zu verbinden.

Sonnenschein (Pogg. Ann. Bd. 74, S. 313.) wendet das kohlensaure Silberoxyd zur Trennung der Magnesia von den Alkalien an. Die Basen werden in Chlorverbindungen verwandelt, die zur Trockniss abgedampft, und dann schwach geglüht werden, wobei sowohl die etwa in der Lösung befindlichen Ammoniaksalze, als auch ein Theil der an Magnesia gebundenen Chlorwasserstoffsäure entweichen. Die trockene Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, und dann mit kohlensaurem Silberoxyd gekocht, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Es ist gut, das Kochen etwa 10 Minuten unter beständigem Umrühren fortzusetzen; alsdann ist die Zersetzung vollständig erfolgt. Man filtrirt die Lösung so heifs wie möglich, und wäscht das Ungelöste mit heifsem Wasser aus. Die filtrirte Lösung enthält jetzt nur die Alkalien, und eine Spur Silberoxyd, welches man durch Chlorwasserstoffsäure entfernt, und dann die Alkalien als Chlormetalle bestimmt. Der auf dem Filtrum bleibende Rückstand wird mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, und

nach Abscheidung des Chlorsilbers die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

Das kohlensaure Silberoxyd stellt man sich am besten durch vorsichtiges Fällen des salpetersauren Silberoxyds vermittelst kohlensauren Ammoniaks dar; der Niederschlag wird nach dem Absetzen durch mehrmaliges Uebergiefsen mit Wasser und Abgiefsen von dem Ammoniaksalz befreit. Es ist nicht nöthig, ihn zu filtriren und zu trocknen, da der feuchte Niederschlag sich besser zur Zersetzung eignet. — Auch das reine Silberoxyd würde gut zur Trennung der Magnesia von den Alkalien anzuwenden sein; aber die Darstellung desselben vermittelst Fällung durch Kali- oder Natronhydrat ist deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil es ein vollständiges Auswaschen erfordert, das zeitraubend ist.

## Zu Seite 102.

Wenn die Fällung des Schwefeleisens durch Schwefelammonium aus einer Auflösung, die Weinsteinsäure enthält, durch einen bedeutenden Ueberschuss von kohlensaurem Alkali verhindert wird, so lässt sich, nach Blumenau, durch vorsichtige Neutralisation der Flüssigkeit vermittelst einer Säure alles Eisen als Schwefeleisen abscheiden.

## Zu Seite 118.

Damour hat sich folgender Methode bedient, um das Eisenoxd von kleinen Mengen von Magnesia, Kalkerde, Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxyd u. s. w. zu trennen: Die saure Auflösung wird mit Ammoniak übersättigt, wodurch die ganze Menge des Eisenoxyds mit kleinen Quantitäten der anderen Oxyde gefällt wird. Der Niederschlag wird gewaschen, und dann in Essigsäure aufgelöst. Die saure Auflösung dampft man zur Trockniss ab; der Rückstand wird mit einer grofsen Menge von Wasser behandelt, und die Flüssigkeit einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt. Das Eisenoxyd wird dadurch vollständig gefällt und auf einem Filtrum gesammelt. Die von dem Niederschlage getrennte, sehr wenig saure Flüssigkeit wird mit der vereinigt, welche von der durch das Ammoniak entstandenen Fällung abfiltrirt worden ist.

## Zu Seite 125.

Es ist hierbei noch zu berücksichtigen, dass vor dem Versuch die einzelnen Theile des Apparats mit atmosphärischer

Luft gewogen werden, nach dem Versuche aber mit Wasserstoffgas gefüllt sind. Es ist daher nothwendig, nach dem gänzlichen Erkalten atmosphärische Luft durch den Apparat zu leiten, was am leichtesten bewerkstelligt wird, wenn man die Entbindungsflasche *a* abbindet, und vorsichtig etwas Luft durch die Flasche *b* und durch den Apparat bläst.

## Zu Seite 137.

Die Trennung der Oxyde des Zinks und des Mangans glückt nicht, wenn man beide in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas glüht, und die erhaltenen Schwefelmetalle mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Das ungelöste Schwefelzink behält hartnäckig etwas Mangan.

## Zu Seite 142.

Nach Rammelsberg (Pogg Ann. Bd. 78, S. 93) erhält man durchs Glühen (an der Luft) der Niederschläge, die aus Kobaltoxydauflösungen durch Kalihydrat oder durch kohlensaure Alkalien gefällt worden waren, oder des Superoxyds des Kobalts nicht immer die Verbindung $4\,\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o} + \ddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{o}$, sondern auch oft $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{o} + \ddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{o}$. Es hängt von der Temperatur ab, die beim Glühen angewendet wird, ob man die eine oder die andere Verbindung erhält. Es ergiebt sich aber hieraus, dass man bei quantitativen analytischen Untersuchungen aus dem Gewicht der schwarzen Verbindung, die durchs Glühen (an der Luft) von Kobaltniederschlägen entstanden ist, welche man durch Fällung vermittelst der Hydrate oder der Carbonate der Alkalien erhalten hat, nicht mit Sicherheit auf die Menge des Metalls in ihr schliefsen kann, sondern dass man sie immer vermittelst Wasserstoffgas reduciren muss.

## Zu Seite 148.

Wenn man ein Gemenge von Eisenoxyd und von Kobaltoxyd durchs Glühen vermittelst des Schwefelwasserstoffgases in Schwefelmetalle verwandelt, so können diese, nach Ebelmen, nicht durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure getrennt werden. Selbst wenn man diese Säure ziemlich concentrirt anwendet, wird durch dieselbe nur wenig Schwefeleisen aufgelöst, wenn dasselbe auf trockenem Wege erzeugt worden war.

Zu Seite 149.

Wenn man bei der Trennung des Kobaltoxyds von dem Eisenoxydul letzteres vermittelst des Chlors in Eisenoxyd verwandelt, so muss darauf das Ganze längere Zeit erwärmt werden, um alles Kobaltsuperoxyd, welches sich gebildet haben könnte, in Kobaltoxyd zu verwandeln.

Zu Seite 152.

Ebelmen (*Ann. de Chem. et de Phys.* 3 *Ser. Bd.* 25, *S.* 92) hat die Methode der Trennung der Oxyde des Kobalts und des Mangans in etwas modificirt. Sein Verfahren gründet sich darauf, dass das auf trockenem Wege dargestellte Schwefelkobalt gar nicht von verdünnter Chlorwasserstoffsäure angegriffen wird, während sich das Schwefelmangan darin leicht auflöst. Nachdem man also das Gewicht der beiden geglühten Oxyde bestimmt hat, bringt man sie auf ein Schiffchen von Porcellan oder von Platin (S. 959) und behandelt sie in einer Porcellan- oder Glasröhre in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas. Die Einwirkung fängt schon bei der gewöhnlichen Temperatur an, und das Gemenge der beiden Oxyde erhitzt sich beträchtlich. Man erhitzt die Oxyde in der Röhre bis zur dunklen Rothgluth, und lässt sie in der Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas vollständig erkalten. Man bringt darauf das Schiffchen in kaltes Wasser, welches ein wenig durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist; es wird dadurch nur das Schwefelmangan aufgelöst. Nach einigen Stunden wird filtrirt, und aus der filtrirten ungefärbten Lösung das Manganoxydul gefällt. Das ungelöste Schwefelkobalt wird in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung das Kobaltoxyd ebenfalls gefällt. — Die Trennung geschieht vollkommen, sowohl wenn das eine als wenn das andere Oxyd im Uebermaafs vorhanden war; man kann diese Methode daher unmittelbar bei der Analyse der Manganmineralien anwenden, wenn man in diesem Kobaltoxyd aufsuchen und seiner Menge nach bestimmen will.

Zu Seite 164.

Liebig (Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 65, S. 244) hat seine Methode der Trennung des Nickels vom Kobalt wesentlich modificirt: Das zur quantitativen Scheidung bestimmte Gemenge beider Oxyde wird mit Cyanwasserstoffsäure, und sodann mit Kalihydrat versetzt und erwärmt, bis alles gelöst ist.

(Man kann zu demselben Zwecke auch reines Cyankalium, das frei von cyansaurem Kali sein muss, anwenden.) Die Auflösung ist rothgelb; sie wird zum Sieden erhitzt, um die freie Cyanwasserstoffsäure zu entfernen. Hierbei geht unter Wasserstoffgasentwickelung die Kobaltcyanürverbindung in Kaliumkobaltcyanid über; das Nickel ist in der Auflösung als Kaliumnickelcyanür enthalten.

Wenn der warmen Auflösung jetzt aufgeschlämmtes reines Quecksilberoxyd zugesetzt wird, so wird alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt; das Quecksilber tritt an die Stelle des Nickels. War die Flüssigkeit vor dem Zusetzen des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit diesem Oxyd alkalisch.

Der entstandene Niederschlag ist anfänglich grünlich; bei einem Ueberschuss des Quecksilberoxyds nimmt er eine schmutzig gelbgrauliche Farbe an. Alles Nickel ist in diesem Niederschlage enthalten, und aufserdem der Ueberschuss des zugesetzten Quecksilberoxyds. Nach dem Auswaschen und Glühen bleibt reines, von Kobalt völlig freies Nickeloxyd zurück.

Die mit Quecksilberoxyd behandelte Flüssigkeit enthält alles Kobalt als Kaliumkobaltcyanid. Zur Bestimmung des Kobalts übersättigt man die Flüssigkeit mit Essigsäure, und fällt sie mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Diese Fällung muss kochend geschehen, und der Niederschlag in der Flüssigkeit eine Zeit lang hindurch im Sieden erhalten werden, weil er sonst kalihaltig und schleimig bleibt, was das Auswaschen erschwert.

Der Niederschlag ist Kupferkobaltcyanid. Er enthält auf 3 Atome Kupfer, 2 Atome Kobalt. Bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat erhält man Kupferoxyd, während Kaliumkobaltcyanid gelöst bleibt. Aus der Menge des erhaltenen Kupferoxyds lässt sich die des Kobalts berechnen.

Will man aber das Kobalt unmittelbar bestimmen, so wird der Niederschlag geglüht, und nach der Zerstörung des Cyans in Chlorwasserstoffsäure unter Zusetzen von einigen Tropfen Salpetersäure gelöst. Durch die Auflösung leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, wodurch das Kupfer als Schwefelkupfer niedergeschlagen wird, und nachdem man durch längeres Erwärmen den aufgelösten Schwefelwasserstoff entfernt hat, fällt man das Kobaltoxyd durch eine Auflösung von Kalihydrat. Der Niederschlag muss gut und anhaltend gewaschen werden, um

alles Kali zu entfernen. Nach dem Trocknen und Glühen wird das Kobaltoxyd durch Wasserstoffgas reducirt.

Diese Methode wird in einem hohen Grade vereinfacht, wenn man das gemeinschaftliche Gewicht beider Oxyde oder das der durch Wasserstoffgas reducirten Metalle ermittelt hat, und dann nur den Nickelgehalt bestimmt. Die weitläuftigeren Operationen, welche zur quantitativen Bestimmung des Kobalts angestellt werden müssen, fallen dann ganz weg.

Wenn man ein Gemenge von Nickel- und von Kobaltoxyd mit Cyanwasserstoffsäure, und sodann mit Ammoniak versetzt, und das Ganze bis zum Sieden erhitzt, so erhält man Ammoniumkobaltcyanid und Ammoniumnickelcyanür. Versetzt man diese Auflösung mit Schwefelammonium und mit Schwefel, so entsteht eine dunkelschwarze Flüssigkeit, die bei längerem Kochen vollkommen farblos und klar wird, während sich Schwefelnickel abscheidet. Die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit ist nickelfrei, und sie enthält neben Ammoniumkobaltcyanid jetzt noch Rhodanammonium. Ob aber diese Modification der Methode vollkommen das Nickel vom Kobalt scheidet, ist durch genaue Versuche noch nicht ausgemittelt worden.

Wöhler hat in etwas die Liebig'sche Methode vereinfacht. Nachdem man die Oxyde des Kobalts und des Nickels auf die beschriebene Weise in Kaliumkobaltcyanid und in Kaliumnickelcyanür verwandelt, und darauf das Nickel durch Quecksilberoxyd gefällt hat, kann man sich des salpetersauren Quecksilberoxyduls bedienen, um nachher auf eine bequeme Weise das Kobalt auszufällen, und unmittelbar dem Gewichte nach zu bestimmen. Man neutralisirt die Flüssigkeit, aus welcher durch Quecksilberoxyd das Nickel gefällt worden ist, und welche das Kobalt als Kaliumkobaltcyanid enthält, sorgfältig mit Salpetersäure und mischt eine möglichst neutralisirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu. Hierdurch wird alles Kobalt als ein weifser, schwerer Niederschlag von Quecksilberkobaltcyanid gefällt, der sich leicht abfiltriren und auswaschen lässt. Man braucht ihn dann nur beim Zutritt der Luft zu glühen, um ihn in Kobaltoxyd zu verwandeln.

## Zu Seite 164.

Statt des Chlors wendet Henry bei der Trennung der Oxyde des Nickels und des Kobalts eine Auflösung von Brom an.

## Zu Seite 165.

Wenn man durch eine Auflösung von essigsaurem Nickeloxyd, die freie Essigsäure enthält, Schwefelwasserstoffgas sehr lange leitet, so wird endlich Schwefelnickel gefällt, so dass die beschriebene Methode der Trennung des Nickeloxyds vom Zinkoxyd durch diesen Umstand etwas unsicher wird.

## Zu Seite 167.

Man kann, nach Ebelmen, auf dieselbe Weise die Oxyde des Mangans und des Nickels auf trockenem Wege durch Schwefelwasserstoffgas trennen, wie die des Mangans und des Kobalts.

## Zu Seite 185.

Von den Oxyden, welche wie das Uranoxyd in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak löslich sind, trennt man, nach Berzelius, dasselbe auf folgende Weise: Die Oxyde werden in Essigsäure oder in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung im Fall sie sauer ist, mit einer Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt, wodurch das Uranoxyd mit Bleioxyd verbunden ausgefällt wird. Der Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Uranoxydlösung abfiltrirt, bis zur Trockniss abgedampft, und das zurückbleibende Salz, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht, worauf Uranoxyd-Oxydul zurückbleibt.

Die Bleioxydlösung wird mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelsäure behandelt, um das Bleioxyd abzuscheiden, und dann werden die übrigen Metalle auf gewöhnliche Weise daraus abgeschieden.

## Zu Seite 196.

Die angeführte Methode der Trennung des Kupferoxyds von den Erden vermittelst Schwefelwasserstoffgas ist die sicherste. Man hat bisweilen versucht, die Kalkerde von dem Kupferoxyd vermittelst der Oxalsäure zu trennen. Die oxalsaure Kalkerde ist indessen, nach Reynoso, in den Auflösungen löslicher Kupferoxydsalze löslich, wenn diese auf einmal hinzugefügt werden; durch längeres Stehen, durch Schütteln oder durch Kochen setzt sich dann oxalsaures Kupferoxyd ab. Fügt man die Kupferoxydlösung nach und nach hinzu, so verwandelt sich die oxalsaure Kalkerde in oxalsaures Kupferoxyd, und es bildet sich ein auf-

lösliches Kalkerdesalz. Die Gegenwart von viel Chlornatrium, Chlorcalcium oder Chlorammonium befördert die Auflösung der oxalsauren Kalkerde in dem Kupferoxydsalze; nach längerer Zeit setzt sich aber auch dann oxalsaures Kupferoxyd ab.

Aehnlich wie die Kupferoxydsalze verhalten sich gegen oxalsaure Kalkerde alle Metalloxydsalze, deren Basen mit Oxalsäure unlösliche Salze liefern. Sie zersetzen die oxalsaure Kalkerde; es bildet sich ein auflösliches Kalkerdesalz und ein unlösliches oxalsaures Metalloxyd.

## Zu Seite 212.

Ist das Quecksilber im oxydirten Zustande mit Salpetersäure oder mit anderen Säuren des Stickstoffs verbunden, so kann man dasselbe, nach Marignac, sicherer als Oxyd bestimmen, als die Bestimmung nach manchen anderen Methoden, namentlich durch Reduction vermittelst Zinnchlorürs oder phosphorichter Säure möglich ist. Man erhitzt die Verbindung in einer Glasröhre; das eine Ende derselben ist in eine Spitze ausgezogen, die in Wasser taucht, das andere Ende steht mit einem Gasbehälter in Verbindung, aus welchem man, so lange erhitzt wird, trockene Luft durchleitet, wodurch man leicht die völlige Zersetzung des Salzes erreicht, ohne die hierzu nöthige Temperatur zu übersteigen.

## Zu Seite 317.

Hat man Titansäure mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen, so muss die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser behandelt werden, wenn man das in Wasser unlösliche titansaure Alkali in Chlorwasserstoffsäure vollständig zu einer klaren Lösung auflösen will.

## Zu Seite 361.

Die Methode, die molybdänsauren Alkalien vermittelst Glühens mit Chlorammonium zu zerlegen, giebt bei quantitativen Untersuchungen keine ganz genauen Resultate, da neben dem Molybdänoxyd auch stickstoffhaltiges Molybdän aus der Molybdänsäure durch die Einwirkung des Chlorammoniums gebildet wird (Theil I, S. 941). Da sich indessen Molybdänoxyd und Stickstoffmolybdän hinsichtlich ihres Atomgewichts nähern können, so kann das Resultat, welches sich ergiebt, wenn man die Verbindung, die man aus der mit Chlorammonium geglühten

Masse durch Behandlung mit Wasser erhält, für reines Molybdänoxyd nimmt, scheinbar ein der Wahrheit sich sehr näherndes sein.

Zu Seite 370.

Wird chromsaures Bleioxyd durch Salpetersäure und Alkohol zersetzt, das Ganze bis zur Trockniss verdampft, um den Ueberschuss der Saure zu entfernen, und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, so wird dadurch nicht die ganze Menge des Bleioxyds abgeschieden, sondern man erhält, nach Berzelius, eine blaue, sehr viel Bleioxyd enthaltende Lösung, aus welcher ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol, nach und nach hinzugefügt, eine bedeutende Menge von schwefelsaurem Bleioxyd fällt. Es hat sich hier ein in Alkohol lösliches Doppelsalz gebildet, welches von der Schwefelsäure zersetzt wird.

Zu Seite 403.

Nach Ebelmen kann man die arsenichte Säure und die Arseniksäure vollkommen von den Oxyden des Eisens trennen, wenn man die geglühten Verbindungen in einem Schiffchen von Porcellan in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas glüht. Es verflüchtigt sich alles Arsenik als Schwefelarsenik vollkommen, und das Schwefeleisen bleibt rein von Arsenik zurück. Man könnte, wenn man zugleich das Arsenik quantitativ bestimmen wollte, die Dämpfe des Schwefelarseniks in Ammoniakflüssigkeit auf die Weise leiten, wie es S. 416 gezeigt worden ist.

Nach dieser Methode kann man die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Arseniksäure mit den Oxyden des Eisens, so wie auch die des Schwefelarseniks mit dem Schwefeleisen untersuchen.

Höchst wahrscheinlich lassen sich auf dieselbe Weise die Säuren des Arseniks von den Oxyden des Zinks, des Kobalts, des Nickels, des Kupfers und des Bleies trennen.

Zu Seite 404.

Wenn man durch Schwefelwasserstoffgas das Arsenik gemeinschaftlich mit anderen Metallen, namentlich mit Kupfer, als Schwefelmetalle gefällt hat, so kann man in den Niederschlägen das Arsenik von den anderen Metallen vermittelst Chlorgases auf die S. 467 beschriebene Weise trennen.

Zu Seite 462.

Man muss, wenn man Schwefelwasserstoffgas durch eine

metallische Auflösung hat absorbiren lassen, niemals aus dem Gewichte der erhaltenen Schwefelmetalle die Menge des Schwefels berechnen, sondern diese immer oxydiren, und die entstandene Schwefelsäure bestimmen. Es fällen sich oft bei einem Ueberschuss der metallischen Auflösung Verbindungen von Schwefelmetallen mit den in der Flüssigkeit enthaltenen metallischen Salzen. Dies ist besonders der Fall, wenn die Auflösung eines metallischen Chlorids zur Absorption des Schwefelwasserstoffs angewendet worden ist.

## Zu Seite 490.

Soll die schweflichte Säure im gasförmigen Zustande bestimmt werden, so kann man sich dazu des braunen Bleioxyds bedienen, welches jene Säure, indem sie dieselbe in Schwefelsäure verwandelt, und schwefelsaures Bleioxyd gebildet wird, vollständig absorbirt. Aus der Raumveränderung des absorbirten schweflichtsauren Gases bestimmt man die Menge desselben. Man kann das Bleisuperoxyd in ein kleines Gläschen legen, und dasselbe mit Handschuhleder überbinden, worauf man es, an einem Klaviersaiten- oder Platindraht befestigt, durch das sperrende Quecksilber in die schweflichte Säure bringt. Ist das Gläschen mit Bleisuperoxyd gewogen, so kann man unmittelbar aus der Gewichtszunahme die Menge der schweflichten Säure bestimmen.

Man kann ferner die schweflichte Säure im gasförmigen Zustande durch Mangansuperoxyd absorbiren, und sie auf diese Weise von einzelnen Gasarten, namentlich vom Kohlensäuregas trennen. Man wendet dabei ganz dasselbe Verfahren an, das man bei der Trennung des Schwefelwasserstoffgases vom Kohlensäuregase befolgt, und das S. 934 beschrieben ist.

Das schweflichtsaure Gas wird ferner vom Borax absorbirt, und kann durch diese Eigenschaft von anderen Gasen, namentlich vom Kohlensäuregase getrennt werden.

## Zu Seite 533.

Bei der Trennung der Phosphorsäure von der Thonerde ist die S. 675 vorgeschlagene Methode zu berücksichtigen.

## Zu Seite 589.

Da das Kalihydrat selten vollkommen frei von Chlorkalium ist, so wendet man zur Zersetzung des Quecksilberchlorürs besser kohlensaures Natron an, das man frei von Chlornatrium

erhalten kann. Es ist dann aber nöthig, das Ganze längere Zeit zu erhitzen.

## Zu Seite 749.

Wenn man in einem Schiefspulver den Gehalt an reiner Kohle mit Sicherheit bestimmen will, so ist es am besten, aus demselben erst durch Wasser den Salpeter auszulaugen, dann aus dem Rückstand durch Schwefelkohlenstoff den Schwefel auszuziehen und endlich die rückständige Kohle vermittelst Kupferoxyd zu verbrennen.

## Zu Seite 784.

Lässt man einen Strom von Kohlenoxydgas durch eine Auflösung von Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure gehen, so wird, nach Leblanc, das Gas in Menge absorbirt, und zwar mit einer ähnlichen Geschwindigkeit wie Kohlensäure durch Kali aufgenommen wird; die Temperatur steigt dabei nur wenig. Eine ammoniakalische Auflösung verhält sich beim Ausschluss der Luft ebenso; die Menge des absorbirten Gases ist dieselbe auf eine gleiche Menge Kupfer in der Lösung.

Die saure Auflösung des Kupferchlorürs, gesättigt mit Kohlenoxydgas, kann mit Wasser verdünnt werden, selbst mit einer grofsen Menge desselben, ohne dass das Kupferchlorür gefällt wird, wie dies vor der Absorption des Gases geschehen würde (Thl. I. S. 156). Auch durchs Zusetzen von Alkohol entsteht keine Trübung.

Die Absorption des Kohlenoxydgases durch Kupferchlorür scheint zu derselben Klasse von Erscheinungen zu gehören, wie die Absorption des Stickstoffoxyds durch Eisenoxydulsalze. Man hat hierdurch ein Mittel erhalten, um das Kohlenoxydgas von Gasgemengen abzuscheiden. Es ist hierbei nur zu bemerken, dass auch Kohlenwasserstoffgas im Maximo von Kohle von der Kupferchlorürauflösung absorbirt werden kann.

Alle Kupferoxydulsalze in ihren ammoniakalischen Auflösungen verhalten sich gegen Kohlenoxydgas wie die Auflösungen des Kupferchlorürs.

## Zu Seite 800.

Wenn die durch eine Säure aus ihren Verbindungen entwickelte Kohlensäure dem Volumen nach bestimmt werden soll, so ist es, nach Vohl, am besten, auf folgende Weise dabei zu

verfahren. Man nimmt ein ein Zoll langes, nicht zu enges Barometerrohr und zieht das eine Ende in eine feine Spitze aus; das andere Ende wird bis auf ein Drittel des Durchmessers der Ränder verengt. Diese Röhre ist zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmt. Bei der Anwendung wird die Spitze mit einem Pfröpfchen von Baumwolle leicht verschlossen. Dieses Verschliefsen geschieht am besten dadurch, dass man etwas Baumwolle an dem anderen Ende in die verengte Oeffnung bringt, und nun an der Spitze Luft durch das Röhrchen saugt, wodurch die Baumwolle in die Spitze hineingedrückt wird. Man wägt in diesem Röhrchen die zu untersuchende Substanz ab, verschliefst dann die Spitze mit dem Finger, und wendet die verengte Oeffnung nach oben, durch welche man vorsichtig Wasser aus einer Spritzflasche in das Röhrchen bringt, bis dasselbe genau damit gefüllt ist. Durch leises Anschlagen des Röhrchens steigen alle Luftblasen auf und das Wasser erfüllt den ganzen Raum. Indem man nun die verengte Oeffnung mit dem Finger verschliefst, bringt man, die Spitze nach oben, das Röhrchen mit der Substanz unter die mit Quecksilber gefüllte graduirte Röhre und lässt sie in derselben aufsteigen. So lange das Röhrchen sich in dem Quecksilber befindet, kann keine Flüssigkeit austreten, und dies geschieht nicht eher, als bis sie in den oberen Theil der Röhre angelangt ist. Lässt man nun vermittelst einer Pipette verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, die durch Hineinwerfen von etwas kohlensaurem Natron mit Kohlensäure gesättigt ist, zu der Substanz in die Röhre treten, so wird die Kohlensäure aus der kohlensauren Verbindung entbunden, ohne dass durch mitgebrachte Luft ihr Volumen vermehrt würde.

## Zu Seite 804.

Wenn man auf die beschriebene Weise Kohlensäure aus einer Verbindung entwickelt, die zugleich Schwefelwasserstoff oder auch Chlorwasserstoff durch die Behandlung mit Schwefelsäure sich entwickeln lässt, so verhindert man, nach Vohl, das Entweichen der letzteren durch einen zweckmäfsigen Zusatz von Quecksilberoxyd.

## Zu Seite 812.

Wenn man den Stickstoffgehalt nach der Methode von Dumas in sehr kohlereichen Verbindungen bestimmt, so kann sich, auch bei sonst gut geleiteter Analyse, nach Mulder, Kohlen-

oxydgas bilden, wenn die aus dem zweifach-kohlensauren Natron entwickelte Kohlensäure über unverbrannte glühende Kohle strömt. Das Kohlenoxydgas kann bei rascher Entwickelung mit dem Gasstrome fortgerissen werden, ehe es wieder durch das Kupferoxyd zu Kohlensäure oxydirt wird. Es ist deshalb bei der Analyse von kohlereichen Verbindungen eine sehr sorgfältige Mengung mit dem Kupferoxyd, und eine, besonders gegen das Ende der Verbrennung sehr langsame Entwicklung der Kohlensäure aus dem doppelt kohlensauren Natron anzurathen. Ein Pfropf von Kupferdrehspähnen durch Glühen an der Luft oberflächlich oxydirt und während der Verbrennung glühend erhalten, kann den Uebergang des Kohlenoxydgases in den Gascylinder ebenfalls vollständig verhindern.

Zu Seite 822.

Um das relative Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff zu bestimmen, wendet Bunsen (Handwörterbuch der Chemie von H. Kolbe) eine Methode an, die sich von der beschriebenen durch die Art der Ausführung unterscheidet, und sich dadurch noch besonders auszeichnet, dass sie, namentlich bei Körpern von verhältnissmäfsig grofsem Stickstoffgehalte alle anderen bisher in Vorschlag gebrachten Methoden der Stickstoffbestimmung an Genauigkeit übertrifft.

Dieses Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man die zu analysirende Substanz mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer in einer hermetisch verschlossenen, zuvor evacuirten Glasröhre zum Rothglühen erhitzt, den gasförmigen Inhalt desselben, der aus einem Gemenge von Stickstoff- und Kohlensäuregas besteht, in eine graduirte Röhre über Quecksilber überfullt, und hierin durch Absorption der Kohlensäure vermittelst einer Kugel von Kalihydrat das Volumenverhältniss beider Gase bestimmt. Diese Methode hat ferner noch den Vorzug, dass man nur eine geringe Menge der Substanz (etwa 5 Centigramme) anzuwenden braucht.

Zur Verbrennung mit Kupferoxyd bedient man sich starker Glasröhren von sehr schwer schmelzbarem Glase, die etwa ¾ Zoll inneren Durchmesser besitzen. Die weitesten der gewöhnlichen Verbrennungsröhren von strengflüssigem böhmischen Glase können sehr gut dabei benutzt werden. Ein ungefähr ¾ Fufs langes Stück wird an dem einen Ende vor der Glasbläserlampe langsam ausgezogen, mit der Vorsicht, dass das etwa 4

Zoll lange kegelförmige Ende möglichst stark im Glase bleibt. Letzteres hat, nachdem es durch Abschneiden mit einer Feile bis auf etwa 3 Zoll verkürzt ist, die Gestalt von *A* in beistehender

Fig. 72.

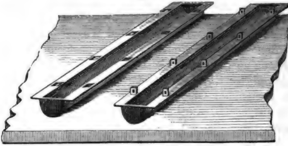
Fig. 72. Die Röhre wird darauf bei *a* stark verengt, was dadurch geschieht, dass man diese Stelle unter beständigem Drehen der Röhre ohne weiter zu ziehen in den heifsesten Theil einer starken Flamme bringt, und so das Glas langsam zusammenfallen lässt, wodurch es zuletzt die Form von *B* erhält. Diese Manipulation hat zum Zwecke, sowohl dem gewölbten Theile der Glasröhre, wie der verengten Stelle, in welche die Wölbung ausläuft, eine möglichst grofse Stärke zu ertheilen und dadurch zu verhindern, dass sich die Röhre beim nachherigen Glühen an dieser Stelle ausblase, was durch den starken Druck von Innen unfehlbar geschehen würde, wenn man sich mit blofsem Ausziehen auf die gewöhnliche Weise begnügen wollte. Nachdem man sie hierauf inwendig durch Ausreiben und Auswaschen mit Aether zur Entfernung jeder Spur von Fett aufs Sorgfältigste gereinigt hat, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grammen lockerem ausgeglühten Kupferoxyd mit 3 bis 5 Centigrammen der zu analysirenden Verbindung, die indessen nicht genau abgewogen zu werden braucht, nebst einer kleinen Menge geglühter und in Wasserstoffgas wieder reducirter Kupferdrehspähne durch die weite Oeffnung der Röhre eingefüllt, und möglichst weit ans entgegengesetzte Ende derselben gebracht. Man zieht nun auch das andere Ende der Röhre, 6 bis 7 Zoll von dem bereits verengten Theile entfernt, vor der Glasbläserlampe aus und verengt die ausgezogene Stelle genau wie zuvor. Hierbei ist zu bemerken, dass man das Ausziehen der Röhre nicht etwa aus Ersparniss vermittelst eines an dem offenen Ende angeschmolzenen Glasstückes bewerkstelligen darf, weil sich beim Ansetzen desselben leicht etwas Oel aus der Flamme im Innern der Röhre condensirt, welches sich nachher nicht wieder daraus entfernen lässt. Das Rohr muss daher lang genug sein, um das Ende oberhalb der auszuziehenden Stelle noch bequem mit der Hand fassen zu können. — Flüssige flüchtige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhrchen in die Verbrennungsröhre gebracht.

Da die Gasvolumina, welche man bei dieser Methode zur Messung erhält, verhältnissmäfsig sehr klein sind, so würde schon die geringste Menge der dem zu messenden Stickstoffgase beigemengten atmosphärischen Luft hinreichen, um das Resultat fehlerhaft zu machen. Es genügt daher nicht, die in der Verbrennungsröhre enthaltene Luft vor dem Zuschmelzen blofs durch Evacuiren zu entfernen. Bunsen füllt deshalb vor dem Evacuiren die Röhre mit Wasserstoffgas; er verbindet sie zu diesem Zwecke auf der einen Seite mit einem Wasserstoffgasentwicklungsapparate, und auf der anderen Seite mit einer kleinen Handluftpumpe. Das Wasserstoffgas wird durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet, durchstreicht darauf die Verbrennungsröhre und tritt durch den geöffneten Hahn der Handluftpumpe wieder aus. Wenn auf diese Weise ein anhaltender Wasserstoffgasstrom lange genug durch den Apparat geströmt hat, und man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft daraus verdrängt ist, so wird der Hahn der Handluftpumpe geschlossen, das Cautschuckrohr, das die Verbrennungsröhre mit dem Wasserstoffgasapparat verbindet, in der Mitte fest unterbunden, die Entbindungsflasche geöffnet, und darauf durch einen Zug der Luftpumpe, nach welchem man den Hahn wieder verschliefst, ein luftverdünnter Raum verursacht, so dass die Röhre mit der organischen Substanz und dem Kupferoxyd an dem einen Ende, das mit dem Wasserstoffgasapparate in Verbindung steht, an der verengten Stelle, nachdem durch Neigen und Bewegen der Röhre das Kupferoxyd mit der organischen Materie bis in die Mitte desselben gebracht worden ist, mit der Löthrohrflamme ohne Gefahr des Ausblasens abgeschmolzen werden kann. Nachdem man das zugeschmolzene Ende in der Spiritusflamme langsam sich hat abkühlen lassen, wird die Röhre so vollständig wie möglich evacuirt, und zuletzt auch an dem anderen Ende auf dieselbe Weise hermetisch verschlossen.

Da die meisten stickstoffhaltigen organischen Verbindungen zu ihrer vollständigen Verbrennung einer Temperatur bedürfen, bei welcher das Glas weich zu werden anfängt, so würden solche Röhren, wollte man sie wie gewöhnlich bei der organischen Analyse unmittelbar zwischen Kohlenfeuer erhitzen, durch den starken Druck, welchen die erzeugten gasförmigen Verbrennungsproducte, Kohlensäure-, Stickstoff- und Wassergas auf die Innenwand ausüben, unfehlbar ausgeblasen werden. Diesen Uebelstand hat Bunsen dadurch beseitigt, dass er die Röhre mit ei-

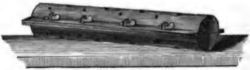
nem erstarrenden Gypsbrei in einen festen Behälter einschliefst, und so einen starken Gegendruck auf die Aufsenwände derselben hervorbringt. Dazu dient die in beistehender Figur abgebildete Form, aus starkem Eisenblech geschmiedet, deren

Fig. 73.



beide Theile genau auf einander passen, und zusammen einen hohlen cylindrischen Raum von 2 Zoll Durchmesser und einem Fufs Länge umschliefsen. Da, wo die beiden Hälften auf einander liegen, sind die Ränder der Längenseiten nach Aufsen umgebogen, so dass beim Zusammenlegen derselben je zwei einander vollkommen decken. Auf diesen auswärts gebogenen Flächen der einen Formhälfte stehen je vier starke eiserne Stifte von etwa $^3/_4$ Zoll Höhe und $^1/_2$ Zoll Breite, welche in der Mitte einen länglichen fensterähnlichen Ausschnitt haben, während die andere Hälfte an den entsprechenden Stellen eben so viele Oeffnungen enthält, welche jene Stifte beim Zusammenlegen hindurchlassen. Durch kleine eiserne Keile, welche man alsdann in die Ausschnitte der Stifte eintreibt, können beide Theile der Form fest gegen einander gepresst werden. Die beistehende Figur zeigt eine solche geschlossene Form.

Fig. 74.



Beide Hälften der Form, offen neben einander liegend, werden mit einem frisch bereiteten Brei von gebranntem Gyps und Wasser, dem man eine Hand voll zerschnittener Kuhhaare untermischt, gefüllt, darauf die Verbrennungsröhre in die Mitte der



Digitized by Google

einen Formhälfte eingedrückt, und die Form, sobald die Gypsmasse anfängt zähe zu werden, auf die angegebene Weise geschlossen. Die Kuhhaare geben dem erstarrenden Gyps die nöthige Lockerheit und verhindern, dass die Röhre, wie es ohne deren Zusatz leicht geschieht (wahrscheinlich in Folge der Ausdehnung des erstarrten Gypses beim Erhitzen) bricht. Die bauchige Wand einer jeden Halbform ist aufserdem zehn- bis zwölfmal durchlöchert, um später den Wasserdämpfen und den sich aus den Kuhhaaren entwickelnden gasförmigen Producten einen Ausweg zu bereiten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen eine Stunde hindurch einer dunklen Rothgluth ausgesetzt. Am besten eignet sich dazu ein länglicher, viereckiger, inwendig mit Thonmasse bekleideter eiserner Ofen von der Art, wie man sie in den Laboratorien zum Glühen eiserner Röhren anwendet, von ungefähr 1½ Fufs Länge, ¾ Fufs Breite und ½ Fufs Höhe über dem Rost. Der Rost wird zuerst mit einer Lage glühender Kohlen gleichmäfsig bedeckt, auf diese die Form so gestellt, dass ihre bauchigen Wände seitlich gekehrt sind, und darauf ganz mit Kohlen umlegt. Sobald dieselben durch und durch rothglühen, und der Geruch nach verbrannten Haaren nachlässt, bedeckt man die glühende Kohlenfläche 1 Zoll hoch mit einer Schicht Asche, und lässt die Form darunter noch etwa eine halbe Stunde lang liegen, während dessen sich die Hitze langsam und gleichmäfsig nach Innen verbreitet. Die Regelung der Temperatur erfordert einige Uebung. Die Röhre, bei deren Herausnehmen aus der erkalteten Form Vorsicht nöthig ist, weil dabei leicht die Spitzen abbrechen, muss eine matte, undurchsichtige und blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen sein. Hat man zuviel Substanz angewandt, oder ist die Temperatur des Ofens zu hoch gewesen, so findet sie sich häufig an einer Stelle ausgeblasen.

Der gasförmige Inhalt der Röhre wird alsdann unter Quecksilber in eine graduirte Röhre entleert, nachdem man die eine Spitze derselben, ebenfalls unter Quecksilber, vorsichtig abgebrochen hat. In der Regel befindet sich das Gas darin im comprimirten Zustande, so dass ein Theil desselben beim Abbrechen der Spitze herausgepresst wird. Hat man zu wenig Substanz verbrannt, so sieht man das Quecksilber in der Röhre emporsteigen. Findet weder das eine, noch das andere statt, so ist die Röhre gewöhnlich verletzt, und man findet dann bei genaue-

rer Betrachtung derselben nicht selten die Wand an irgend einer Stelle fein durchlöchert, wozu ein in der Glasmasse eingeschlossenes Luftbläschen Veranlassung gegeben hat.

Als graduirte Röhre dient die S. 920 abgebildete, eingetheilte und calibrirte Glasröhre, oder auch das S. 854 beschriebene Eudiometer, welches letztere natürlich nicht mit eingeschmolzenen Platindrähten versehen zu sein braucht. Die graduirte Röhre wird, nachdem man inwendig im Kopf derselben ein Tröpfchen Wasser abgestrichen hat, um das einzulassende an und für sich schon feuchte Gas ganz mit Wasserdampf zu sättigen, mit Hülfe eines Trichters mit Quecksilber gefüllt, worauf man jede darin noch haftende Luftblase mit einem Draht oder durch eine gröfsere Blase, welche man langsam darin aufsteigen lässt, auf das Sorgfältigste daraus entfernt, und dann den gasförmigen Inhalt der unter Quecksilber geöffneten Verbrennungsröhre in sie entleert. Da es sich nur um die Bestimmung des relativen Kohlensäure- und Stickstoffgehalts der Gasmischung handelt, so ist es natürlich nicht nothwendig, dass man die Röhre vollkommen leert, gleich wohl ist es, besonders in Fällen, wo der Stickstoffgehalt nur einen kleinen Bruchtheil vom Ganzen ausmacht, zweckmäfsig, ein möglichst grofses Gasvolumen anzuwenden.

Das Gesammtvolumen wird zunächst, nachdem es die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, mit allen früher angegebenen Vorsichtsmaafsregeln gemessen, darauf eine an einem Eisen- oder Platindraht befestigte befeuchtete Kalikugel unter Quecksilber in das Gasgemenge eingeführt, und wenn eine zweite Kugel keine weitere Volumenveränderung mehr bewirkt das rückständige Stickstoffgas nach Entfernung der Kugel bestimmt. Das letztere ist durch das Kalihydrat zugleich entwässert und als solches in Rechnung zu bringen.

## Zu Seite 825.

Nach Nöllner kann man bei der Stickstoffbestimmung die Dämpfe, die beim Glühen der stickstoffhaltigen Substanzen mit Natronkalk entweichen, in eine Auflösung von reiner Weinsteinsäure in absolutem Alkohol leiten, das sich fällende zweifachweinsteinsaure Ammoniak bei 100° C. trocknen, und aus ihm den Stickstoffgehalt berechnen.

## Zu Seite 848.

Bei der Untersuchung der Verbindungen der Salpetersäure mit den Oxyden des Quecksilbers hat Marignac (*Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Ser. Bd. XXVII, p.* 318.) den Stickstoff auf folgende einfache Art bestimmt: Das zu untersuchende Salz wurde an das Ende einer Verbrennungsröhre gebracht, diese hierauf mit sehr porösem metallischen Kupfer gefüllt und mit einer U-förmigen Röhre mit Bimsstein verbunden, der mit Schwefelsäure getränkt war. Von dieser führte eine gekrümmte Röhre in einen graduirten Cylinder mit Quecksilber, den man beliebig heben und senken konnte, so dass der Apparat wesentlich mit dem übereinstimmte, der S. 821 abgebildet ist. Nach Beendigung des Versuchs liefs man den Apparat vollständig erkalten, bestimmte die Volumenzunahme der Luft, wodurch sich der Stickstoffgehalt, und die Gewichtszunahme der U-förmigen Röhre, wodurch sich der Wassergehalt ergab. Nimmt man so viel von dem Quecksilbersalze, dass man 80 bis 120 Cubikcentimeter Stickstoffgas erhält, und eine enge Röhre, so wird der Fehler, der durch die Sauerstoffabsorption veranlasst werden kann, kaum bemerkbar. Die Salze verlieren bei ihrer Zersetzung zuerst das Wasser, und dann entwickelt sich trockenes Stickstoffgas, welches den Wasserdampf vollständig in die Absorptionsröhre führt; zuletzt kommt der Quecksilberdampf, der sich zwischen dem Kork und dem metallischen Kupfer so vollständig condensirt, dass die Wasserbestimmung dadurch nicht ungenau wird.

## Zu Seite 849.

Nach einer Methode von Bunsen, welche Bromeis bei der Analyse der Verbindungen des Bleioxyds mit der Untersalpetersäure und der salpetrichten Säure angewandt und beschrieben hat (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 40.), kann man alle durch die Hitze zersetzbaren Metalloxydsalze aller Säuren des Stickstoffs so untersuchen, dass man alle Bestandtheile des Salzes durch einen einzigen Versuch bestimmen kann. Diese Methode besteht auf der Zersetzung der Verbindung in einer Atmosphäre von Stickstoffgas, Uebertragung des entwickelten Sauerstoffs auf glühendes metallisches Kupfer und Auffangen des Wassergehalts durch Chlorcalcium. Der Apparat besteht zunächst aus einem zwei Fufs langen Chlorcalciumrohr (*A*), an welchem sich eine ungefähr 20 Zoll lange, mit reducirten Kupferdrehspähnen gefüllte und zur

Abscheidung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft dienende Röhre (*B*) anschliefst, die an ihrem anderen Ende zu einer Spitze ausgezogen ist, um mit einer ebenfalls ausgezogenen, 10 Zoll langen zweiten Glasröhre (*C*) in Verbindung gesetzt zu werden. Diese Röhre (*C*) nimmt in ihrem hinteren Theile ein mit der zu untersuchenden Substanz gefülltes Platinschiffchen, davor aber reducirtes Kupfer auf. Hieran reiht sich ein Chlorcalciumrohr (*D*), das an seinem anderen Ende mit einem wiederum von reducirtem Kupfer erfüllten Glasrohr (*E*) in Verbindung steht, das dazu dient, die sich aus dem hier anschliefsenden Aspirator diffundirenden Gase, Luft und Wasserdampf unschädlich zu machen.

Dieser Apparat erfordert die Anbringung dreier Feuerstellen für die drei beschriebenen mit Kupfer gefüllten Glasröhren (*B*, *C* und *E*), von denen die mittelste (*C*), damit das Anschmelzen von Asche gänzlich vermieden bleibe, von einem mit Kohlenpulver erfüllten Kupferblech umgeben werden muss.

Nachdem das Kupfer für die beiden kleineren Glasröhren (*C* und *E*) im Wasserbade getrocknet, die äufserste Röhre (*E*) schnell gefüllt und mit dem Aspirator verbunden ist, führt man das Platinschiffchen mit seinem Inhalt, deren beider Gewicht bekannt sein muss, in das mittelste Rohr (*C*) ein, legt das trockene Kupfer vor, wiegt die ganze so gefüllte Röhre (*C*), (ihr Gewicht beträgt nur zwischen 50 bis 60 Grm.) und sodann das Chlorcalciumrohr (*D*), verbindet beide, bringt die gewogene Glasröhre mit dem Schiffchen und dem Kupfer (*C*) vorsichtig in Kohlenpulver und Kupferblech und stellt den Apparat zusammen, ohne jedoch die erste mit Kupfer gefüllte, und während der letzteren Operationen schon ins Glühen gebrachte Röhre (*B*) auch schon dem ganzen System anzufügen, indem erst aus derselben alles hygroskopische Wasser entfernt sein muss. Ist dieses geschehen, so schliefst man auch hier, und lässt nun dadurch, dass man den Aspirator in Gang setzt, einen sehr langsamen Strom von Stickstoffgas (das sich aus der über dem glühenden Kupfer in der Röhre *B* strömenden atmosphärischen Luft erzeugt) durch den Apparat hindurchgehen. Ist man überzeugt, alle atmosphärische Luft aus allen Theilen des Apparates entfernt zu haben, so bringt man die letzte, zunächst am Aspirator befindliche Röhre (*E*) ins Glühen, schmelzt alsdann mit dem Löthrohr die das Platinschiffchen enthaltende Röhre (*C*) an ihrem dünneren Theile hinter dem Schiffchen zwischen dem äufseren Kupferblech und Cautschuck

ab und bringt nun endlich (natürlich von der dem Aspirator zugekehrten Seite aus) auch diese allmälig zum Glühen. Nach beendetem Versuch und Erkalten der Röhre (*C*) unterbricht man den Apparat da, wo das Chlorcalciumrohr (*D*) mit der äufsersten Röhre (*E*) zusammenhängt, sprengt die zugeschmolzene Röhre (*C*) ab, zieht vorsichtig etwas Luft hindurch, und wiegt nun das Chlorcalciumrohr (*D*) und jene Verbrennungsröhre (*C*) sammt ihrem Inhalt, ohne die beim Abschmelzen und Absprengen erhaltenen Spitzen zu vergessen. Das, was die Glasröhre (*C*) weniger wiegt, ist der Gehalt der Verbindung an Stickstoff und Wasser zusammen genommen; da letzteres sich aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciums (in *D*) ergiebt, so ist damit auch die Menge des Stickstoffs bekannt. Nach Entfernung des Kupfers aus der Röhre (*C*) (das nicht vollständig oxydirt sein darf), oder bequemer nach dem Absprengen des hinteren Theils der Verbrennungsröhre (*C*), wird nun auch das Schiffchen mit der zurückgebliebenen Base gewogen. Die Summe endlich aus den Mengen dieser Base, des Stickstoffs und des Wassers vom Gewicht der zur Untersuchung angewandten Verbindung abgezogen, giebt die Menge des auf das Kupfer übergegangenen Sauerstoffs.

Diese Analyse lässt sich, wie umständlich sie auch erscheinen mag, mit ihren Vorbereitungen in einer Stunde bequem ausführen. Sie hat den grofsen Vortheil, dass man alle Bestantheile der zu untersuchenden Verbindung durch einen und denselben Versuch findet, was gerade bei der Untersuchung der untersalpetersauren und der salpetrichtsauren Salze von Wichtigkeit ist. Sie giebt hinsichtlich des Sauerstoffs genügende Resultate, indem der Gewichtsverlust der Röhre (*C*), gleichgültig von wie vielem Wasser und Stickstoff herrührend, die gewogene Menge der rückständigen Base, und das bekannte Gewicht der angewandten Verbindung hinreichende Daten zu seiner Bestimmung sind. Der einzige Einwand gegen die Methode könnte vielleicht nur der sein, dass die Menge des Stickstoffs von der des Wassers abhängig sei. Allein bei einiger Vorsicht hinsichtlich der Hygroskopie des Kupfers ist ein Fehler hier, gerade wie der stets auftretende Wasserüberschuss der gewöhnlichen Elementaranalyse, in Beziehung auf die Bestimmung des Stickstoffs von keinen nachtheiligen Folgen für die Aufstellung der Formel der Verbindung.

## Zu Seite 850.

Schwarz hat die Eigenschaft des Harnstoffs, durch Einwirkung von salpetrichter Säure sich in Kohlensäure, Stickstoffgas und Wasser zu zersetzen, benutzt, um die salpetrichte Säure in ihren Verbindungen zu bestimmen. Das salpetrichtsaure Salz wird in den S. 803 oder S. 804 abgebildeten Apparat gebracht; man fügt dann eine Lösung von Harnstoff hinzu, und lässt darauf die concentrirte Schwefelsäure übersteigen. Nachdem man nach dem Versuch atmosphärische Luft durch den Apparat gesogen hat, wird derselbe gewogen. Der Verlust besteht in Kohlensäure und in Stickstoffgas. Ein Gewichtsverlust von 1,000 entspricht 0,760 salpetrichter Säure.

## Zu Seite 966.

Enthalten organische Körper Chlor, und man will sie wie organische Substanzen durch Verbrennung mit Kupferoxyd bei gleichzeitiger Anwendung von Sauerstoffgas analysiren, so können, nach Städler (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 334), bisweilen nicht unbedeutende Abweichungen sowohl in der Kohlenstoff- wie auch in der Wasserstoffbestimmung eintreten, und diese Abweichungen bemerkt man stets, wenn das Kupferoxyd schon zu mehreren Analysen benutzt worden ist. In diesem Fall wird das entstandene Kupferchlorid durch das hinzuströmende Sauerstoffgas in Kupferoxyd und in freies Chlor zerlegt, welches dann das Gewicht sowohl des Chlorcalciumrohrs als auch des Kaliapparats vergröfsert. Dass eine solche Zersetzung stattfindet, kann schon an dem Geschmack der Luft, welche man durch das Chlorcalciumrohr saugt, erkannt werden.

Um den Fehler, welcher durch diesen Umstand bei der Analyse chlorhaltiger organischer Verbindungen eintreten kann, zu beseitigen, braucht man nur in das vordere Ende des Verbrennungsrohrs eine Spirale von dünnem Kupferblech oder Kupferdrehspähne einzuschieben, und diese während der Verbrennung im Glühen zu erhalten; das frei werdende Chlor verbindet sich dann mit dem Kupfer, und man wird immer genaue Resultate erhalten, wenn man nicht mehr Sauerstoffgas in das Verbrennungsrohr einströmen lässt, als zur vollständigen Verbrennung der Substanz erforderlich ist, d. h. nicht mehr, als

bis sich auf dem unteren Theil der Kupferspirale eine Oxydschicht zu bilden anfängt. — Es ist schon Seite 742 bemerkt worden, dass auch bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd, statt des Kupferoxyds, eine Verflüchtigung des Chlors vermieden werden kann.

---

# Anhang.

# Ueber die indirecte Analyse.

---

In den meisten Fällen scheidet man bei Analysen die Bestandtheile einer zu untersuchenden Substanz nicht einzeln ab, und bestimmt sie unmittelbar ihrem Gewichte nach, sondern gewöhnlich bindet man sie an andere Körper, wägt die entstandenen neuen Verbindungen, und berechnet aus denselben das Gewicht der in der zu untersuchenden Substanz enthaltenen Bestandtheile. So bestimmt man in einer Verbindung das Chlor als Chlorsilber, den Schwefel oder die Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde. Man findet also diese Bestandtheile nicht durch eine unmittelbare Wägung, sondern durch Rechnung, und es könnten daher die meisten Analysen indirecte genannt werden; aber die Berechnungen bei diesen Untersuchungen sind höchst einfach. Wenn man dagegen bei Analysen aus Verbindungen von Substanzen, die sich schwer und nur unvollständig von einander trennen lassen, und die in ihren Atomgewichten von einander verschieden sind, andere Verbindungen mit neuen Körpern bildet, und aus dem Gewichte dieser neuen Verbindungen das Gewicht der Substanzen selbst berechnet, so ist diese Rechnung viel weniger einfach, und solche Analysen pflegt man vorzugsweise *indirecte* zu nennen.

Sind z. B. die zu bestimmenden Substanzen Basen, die mit einer Säure neutrale Salze von wohl bekannter Zusammensetzung geben, so wird man, nachdem das Gewicht des Gemenges der neutralen Salze genommen ist, die Basen mit einer anderen Säure zu neutralen Salzen verbinden, und das Gewicht des neuen Salzgemenges bestimmen. Aus den Gewichten der beiden Salzgemenge ergiebt sich dann das Gewicht der beiden Basen durch Rechnung.

Diese Rechnung wird auf folgende Weise angestellt:

Hat man z. B. in einer Auflösung ein Gemenge von Kali und Natron, beide entweder als Hydrate oder im kohlensauren Zustande, so nehme man zwei beliebig grofse, aber an Gewicht genau gleiche Mengen von denselben, und verwandle die eine Menge in ein schwefelsaures Salz, die andere in ein salpetersaures Salz.

Das Gewicht des schwefelsauren Salzes sei etwa = 2,998 Grm.; das des salpetersauren = 3,513 Grm.

Nun verbinden sich nach den Aequivalenten-Tafeln 588,9 Gewichtstheile Kali zu 588,9 + 500,0 = 1088,9 Gewichtstheilen schwefelsauren Kali's, also kommen auf einen Gewichtstheil Kali $\frac{1088{,}9}{588{,}9}$ = 1,84904 Gewichtstheile schwefelsaures Kali; und da sich 588,9 Gewichtstheile Kali zu 588,9 + 675,0 Gewichtstheilen salpetersauren Kali's verbinden, so kommen auf einen Gewichtstheil Kali $\frac{1263{,}9}{588{,}9}$ = 2,1462 Gewichtstheile salpetersaures Kali.

Eben so kommen auf einen Gewichtstheil Natron

$\frac{387{,}2 + 500{,}0}{387{,}2}$ = 2,2913 schwefelsaures Natron, und

$\frac{387{,}2 + 675{,}0}{387{,}2}$ = 2,7433 Gewichtstheile salpetersaures Natron.

Bezeichnet man nun die zu suchende Gewichtsmenge des Kali's mit x, die des Natrons mit y, so wird also das schwefelsaure Kali 1,8924 . x Grm.; das salpetersaure Kali 2,1963 . x Grm., das schwefelsaure Natron 2,2913 . y Grm., und das salpetersaure Natron 2,7432 . y Grm. betragen, und es ist daher:

$$1{,}84904 \cdot x + 2{,}2913 \cdot y = 2{,}998 \quad (1)$$

und

$$2{,}1462 \cdot x + 2{,}7433 \cdot y = 3{,}513 \quad (2)$$

Multiplicirt man nun die erste Gleichung mit 2,1462 und die zweite mit 1,84904, und subtrahirt dann die neu entstandenen Gleichungen von einander, so entsteht:

$$\begin{array}{ll} \text{aus (2)}: & 3{,}9684 \cdot x + 5{,}07247 \cdot y = 6{,}49568 \\ \text{aus (1)}: & 3{,}9684 \cdot x + 4{,}91759 \cdot y = 6{,}43436 \\ \hline \text{abgezogen}: & 0{,}15488 \cdot y = 0{,}06132 \end{array}$$

und wenn man nun durch 0,15488 dividirt, so erhält man y=0,396.

Hätte man umgekehrt die erste Gleichung (1) mit 2,7433 und die zweite (2) mit 2,2913 multiplicirt und die neu entste-

henden Gleichungen von einander abgezogen, so hätte sich ergeben:

$$\begin{array}{lrcrcl} \text{aus (1)}: & 5{,}07247 \,.\, x & + & 6{,}2857 \,.\, y & = & 8{,}2244 \\ \text{aus (2)}: & 4{,}91759 \,.\, x & + & 6{,}2857 \,.\, y & = & 8{,}0493 \\ \hline \text{abgezogen} & 0{,}15488 \,.\, x & & & = & 0{,}1751 \end{array}$$

und wenn man nun durch 0,15488 dividirt, so entsteht $x = 1{,}131$.

Einfacher wird die Rechnung, wenn man, statt eine zweite Portion des Gemisches von Kali und Natron mit Salpetersäure zu sättigen, die zur Neutralisation der ersten Portion erforderliche Menge Schwefelsäure durch Fällung mit einem Barylerdesalz bestimmt. Diese Schwefelsäure, abgezogen von der Menge des schwefelsauren Salzes, giebt in Summe die Menge des Kali's und Natrons.

Hätte dieser Versuch für die Menge des Kali's und Natrons zusammen 1,527 ergeben, so hätte man folgende zwei Gleichungen gehabt:

$$x + y = 1{,}527 \quad (3)$$

$$1{,}84904 \,.\, x + 2{,}2913 \,.\, y = 2{,}998 \quad (4).$$

Multiplicirte man nun die Gleichung (3) mit 1,84904 und zog die neu entstandene Gleichung von (4) ab, so entstand:

$$\begin{array}{lrcrcl} \text{aus (4)}: & 1{,}84904 \,.\, x & + & 2{,}2913 \,.\, y & = & 2{,}998 \\ \text{aus (3)}: & 1{,}84904 \,.\, x & + & 1{,}84904 \,.\, y & = & 2{,}823 \\ \hline & & & 0{,}44226 \,.\, y & = & 0{,}175 \end{array}$$

und wenn man nun mit 0,44226 dividirt hätte, so würde wieder sich $y = 0{,}396$ ergeben haben, woraus dann x sich als Unterschied von 1,527 und 0,396 leicht finden liefs.

Oder man hätte (3) mit 2,2913 multipliciren und davon (4) abziehen können, wodurch sich ergeben hätte:

$$\begin{array}{rcrcl} 2{,}29130 \,.\, x & + & 2{,}2913 \,.\, y & = & 3{,}498 \\ 1{,}84904 \,.\, x & + & 2{,}2913 \,.\, y & = & 2{,}998 \\ \hline 0{,}44226 \,.\, x & & & = & 0{,}500 \end{array}$$

und wenn man dann mit 0,44226 dividirt hätte, so wäre wieder $x = 1{,}131$ entstanden, woraus ebenfalls leicht $y = 0{,}396$ abzuleiten gewesen wäre, wenn man $x = 1{,}131$ von $x + y = 1{,}527$ abgezogen hätte.

Diese ganze Methode beschränkt sich der Theorie nach auch nicht blofs auf die Bestimmung von Basen, sondern kann auch auf die Bestimmung von Säuren, deren Atomgewichte bedeutend verschieden sind, angewandt werden. In der Praxis wird aber diese Methode doch immer nur auf wenige Fälle ein-

geschränkt bleiben, weil man meistens durch die directen Scheidungen eine gröfsere Genauigkeit erlangt. In einigen Fällen jedoch, und namentlich bei der Trennung des Kali's von Natron (S. 17) ist diese Methode vielleicht ihrer gröfseren Bequemlichkeit wegen bisweilen dem directen Wege vorzuziehen. Aehnliche Anwendungen scheinen Gemenge von Chlor und Brom, Chlor und Jod, Brom und Jod darzubieten, wenn man nur passende Verbindungen dieser Substanzen mit anderen Körpern auswählt.

---

## Berücksichtigung der Temperatur bei Gasversuchen.

---

Es ist im Handbuche an mehreren Stellen darauf aufmerksam gemacht worden, dass bei Gasversuchen es von der gröfsten Wichtigkeit ist, die Temperatur und den Barometerstand genau zu beobachten.

Die Temperatur der Gase, welche vor Allem genau berücksichtigt werden muss, misst man in der Regel durch ein Thermometer, das dicht neben dem das Gas einschliefsenden Gefäfse aufgehängt ist. Man kann indess nur dann gewiss sein, sie durch dies Thermometer richtig angezeigt zu sehen, wenn das eingeschlossene Gas und die umgebende Luft eine gleiche Temperatur haben. Von dieser Gleichheit muss man sich also zunächst überzeugen, bevor man das Volumen des Gases misst. Hat man z. B. ein Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas verpufft, so muss man mit der Messung des rückständigen Gases so lange warten, bis es sich auf die Temperatur der Luft im Zimmer abgekühlt hat. Zeigt sich dabei, wie es wohl bisweilen der Fall sein kann, dass die Temperatur des Zimmers dann eine andere ist, als vor der Verpuffung, zur Zeit, da man das Volumen des Gemenges mafs, so muss man, um das Volumen dieses Gemenges mit dem des Gasrückstandes gehörig vergleichen zu können, beide auf eine gleiche Temperatur, am besten auf 0° der hunderttheiligen Thermometerscale, reduciren.

Diese Reduction ist, wenn man sie in aller Schärfe vollziehen will, gegenwärtig etwas umständlicher als sie bisher erschien, da es sich aus Regnault's und Magnus' Untersuchungen ergeben hat, dass die Ausdehnung durch die Wärme, unter constantem Druck, bei den verschiedenen Gasen ungleich ist. Jenem zufolge beträgt nämlich die Ausdehnung vom Schmelzpunkt des Eises bis zum Siedpunkt des Wassers unter einem Druck von 760 Millimeter Quecksilber, wenn das Volumen bei 0° gleich Eins gesetzt wird, für:

| | |
|---|---|
| Wasserstoffgas . . . . . . | 0,3661 |
| Atmosphärische Luft . . . . | 0,367 |
| Kohlenoxydgas . . . . . . | 0,3669 |
| Kohlensäure . . . . . . . . | 0,3710 |
| Stickstoffoxydul . . . . . . | 0,3719 |
| Schweflichte Säure . . . . . | 0,3903 |
| Cyan . . . . . . . . . . | 0,3877. |

Der Einfluss dieser Verschiedenheit der Ausdehnung der Gase auf die Resultate der analytischen Versuche ist indess nicht grofs, da bei diesen Versuchen immer nur mäfsige Temperaturen in Betracht kommen. Man wird also keinen merklichen Fehler begehen, wenn man hiebei, nach wie vor, die Ausdehnung aller Gase als gleich ansieht, und zwar als gleich der Ausdehnung der atmosphärischen Luft, die, wie angegeben, nach Regnauld's Versuchen, mit denen die von Magnus nahe übereinstimmen, von 0° bis 100° C., für das Volumen Eins 0,367 beträgt.

Alsdann geschieht die Reduction am leichtesten mittelst folgender Tafel:

| Temperatur in hunderth. Graden. | Gas-volumina. | Logarithmen der Gas-volumina. | Unterschied. | Temperatur in hunderth. Graden. | Gas-volumina. | Logarithmen der Gas-volumina. | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 1,00000 | 0,00000 | | 15 | 1,05505 | 0,02327 | 151 |
| 1 | 1,00367 | 0,00159 | 159 | 16 | 1,05872 | 0,02478 | 151 |
| 2 | 1,00734 | 0,00317 | 158 | 17 | 1,06239 | 0,02628 | 150 |
| 3 | 1,01101 | 0,00475 | 158 | 18 | 1,06606 | 0,02778 | 150 |
| 4 | 1,01468 | 0,00633 | 158 | 19 | 1,06973 | 0,02927 | 149 |
| 5 | 1,01835 | 0,00790 | 157 | 20 | 1,07340 | 0,03076 | 149 |
| 6 | 1,02202 | 0,00946 | 156 | 21 | 1,07707 | 0,03224 | 148 |
| 7 | 1,02569 | 0,01102 | 156 | 22 | 1,08074 | 0,03372 | 148 |
| 8 | 1,02936 | 0,01257 | 155 | 23 | 1,08441 | 0,03519 | 147 |
| 9 | 1,03303 | 0,01411 | 154 | 24 | 1,08808 | 0,03666 | 147 |
| 10 | 1,03670 | 0.01565 | 154 | 25 | 1,09175 | 0,03812 | 146 |
| 11 | 1,04037 | 0,01718 | 153 | 26 | 1,09542 | 0,03958 | 146 |
| 12 | 1,04404 | 0,01871 | 153 | 27 | 1,09909 | 0,04003 | 145 |
| 13 | 1,04771 | 0,02024 | 153 | 28 | 1,10276 | 0,04248 | 145 |
| 14 | 1,05138 | 0,02176 | 152 | 29 | 1,10643 | 0,04392 | 144 |

Die zweite und sechste Spalte enthalten die Volume, welche eine Gasmasse bei verschiedenen Graden der hunderttheiligen Thermometerskale einnimmt, wenn ihr Volum bei 0° gleich Eins gesetzt wird; die dritte und siebente Spalte enthalten die Logarithmen dieser Volume, und endlich die vierte und achte die Unterschiede dieser Logarithmen, um mit Bequemlichkeit die Logarithmen für die Bruchtheile von Graden zu finden.

Man kann die Rechnung ohne oder mit Logarithmen ausführen. Wie sie ohne Logarithmen zu bewerkstelligen sei, mag folgendes Beispiel zeigen.

Gesetzt, das Gemenge habe vor der Verpuffung 145 Cubikcentimeter bei der Temperatur 10° C., der Rückstand nach der Verpuffung aber 63 Cubikcentimeter bei 16° C. eingenommen, und man wollte wissen, wie viel Procente der Rückstand von dem Volumen des anfänglichen Gemenges betrage. Aus der Tafel ersieht man, dass eine Gasmenge, die bei 10° das Volumen 1,03670 einnimmt, bei 0° nur das Volumen 1,00000 erfüllt. Um das Volumen x zu finden, welches die bei 10° C. gemessenen 145 Cubikcentimeter bei 0° einnehmen würden, hat man demnach

die Proportion 1,03670 : 1,00000 = 145 : x, wodurch man für x oder das Volumen bei 0° 139,867 Cubikcentimeter findet Ferner zeigt die Tafel, dass das Volumen 1,05872 bei 16° C. gleich ist dem Volumen 1,00000 bei 0° C.; man hat also, um das Volumen y zu erhalten, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 0° C. erfüllen würden, die Proportion 1,05872 : 1,00000 = 63 : y, und dadurch y = 59,506. Das Verhältniss von x zu y ist also = 139,867 : 59,506 = 100 : 42,54.

Da wir annehmen können, dass für mäfsige Temperatur-Unterschiede alle Gase sich nach demselben Gesetze durch die Wärme ausdehnen, so wird das eben genannte Verhältniss durch die Temperatur nicht geändert. Will man demnach blofs dies Verhältniss kennen, so braucht man beide Gase nicht auf 0°, sondern nur das eine auf die Temperatur des andern zu reduciren. Im vorliegenden Beispiel mögen die bei 16° gemessenen 63 Cubikcentimeter auf 10°, d. h. auf die Temperatur der 145 Cubikcentimeter, reducirt werden. Die Tafel zeigt, dass bei unverändertem Gewichte das Volumen 1,05872 bei 16° C. gleich ist dem Volumen 1,03670 bei 10°. Man hat also die Proportion 1,05872 : 1,03670 = 63 : z, und findet dadurch z, d. h. das Volumen, welches die bei 16° C. gemessenen 63 Cubikcentimeter bei 10° einnehmen würden, = 61,69 Cubikcentimeter. Es ist aber 145 : 61,69, wie das frühere Verhältniss 139,867 : 59,506 = 100 : 42,54.

Wäre eins der Gase bei einer Temperatur unter 0°, z. B. bei — 5°, gemessen, und man wollte sein Volumen bei 0° wissen, so müsste man das gemessene Volumen durch 1,00000 — 5 × 0,00367, d. h. durch 0,98165 dividiren.

Weit bequemer ist die Rechnung mit Logarithmen, weil man dabei nur zu addiren braucht, wo man sonst multipliciren muss, und nur zu subtrahiren hat, wo man sonst dividiren muss. Deshalb sind in obiger Tafel den Zahlen, welche die Gasvolume ausdrücken, ihre Logarithmen beigesetzt. Für das obige Beispiel ist die Rechnung folgende:

Um die 145 Cubikcentimeter von 10° C. auf 0° C. zu reduciren, hat man, wie bemerkt, die Proportion 1,0367 : 1,0000 = 145 : x. Man nimmt aus einer Logarithmentafel mit fünf Ziffern, welche zu allen Rechnungen in der Chemie eine ganz hinlängliche Genauigkeit gewährt, zuvörderst den Logarithmus der Zahl 145. Dazu würde man den Logarithmus von 1,00000 addiren müssen; da aber dieser Null ist, so unterbleibt die Addition. Man hat

also nur den Logarithmus von 1,0367, den man in obiger Tafel findet, vom Logarithmus von 145 abzuziehen; dadurch erhält man den Logarithmus von x. Diesen Logarithmus schlägt man wieder in der Logarithmentafel auf und nimmt die nebenstehende Zahl; das ist x. Die Rechnung ist also:

$$\begin{array}{r@{\;=\;}l} \text{Log. } 145 & 2{,}16137 \\ \text{Log. } 1{,}0367 & 0{,}01565 \\ \hline \text{Log. } x & 2{,}14572;\ x = 139{,}87. \end{array}$$

Auf ähnliche Weise hat man zur Reduction der 63 Cubikcentimeter von 16° auf 0°, nach der Proportion 1,05872 : 1,00000 = 63 : y. die logarithmische Rechnung:

$$\begin{array}{r@{\;=\;}l} \text{Log. } 63 & 1{,}79934 \\ \text{Log. } 1{,}05872 & 0{,}02478 \\ \hline \text{Log. } y & 1{,}77456;\ y = 59{,}506. \end{array}$$

Oder wenn man, was schneller zum Ziele führt, die 63 Cubikcentimeter sogleich von 16° auf 10° C. reduciren will, nach der Proportion 1,05872 : 1,03670 = 63 : z.

$$\begin{array}{r@{\;=\;}l} \text{Log. } 63 & 1{,}79934 \\ \text{Log. } 1{,}0367 & 0{,}01565 \\ \hline & 1{,}81499 \\ \text{Log. } 1{,}05872 & 0{,}02478 \\ \hline \text{Log. } z & 1{,}79021;\ z = 61{,}69. \end{array}$$

Um den Rückstand, nachdem er auf gleiche Temperatur mit der ursprünglichen Gasmenge reducirt worden ist, in Procenten von dieser auszudrücken, muss man die Proportion ansetzen x : y = 100 : w, wenn w eben diese Procente bezeichnen. Die Rechnung mit Logarithmen ist dann:

$$\begin{array}{r@{\;=\;}l} \text{Log. } 100 & 2{,}00000 \\ \text{Log. } y & 1{,}77456 \\ \hline & 3{,}77456 \\ \text{Log. } x & 2{,}14572 \\ \hline \text{Log. } w & 1{,}62884;\ \text{also } w = 42{,}54. \end{array}$$

Ganz eben so findet sich w aus der Portion 145 : 61,69 = 100 : w.

$$\begin{aligned}
\text{Log. } 100 &= 2{,}00000 \\
\text{Log. } 61{,}69 &= 1{,}79021 \\
&\quad 3{,}79021 \\
\text{Log. } 145 &= 2{,}16137
\end{aligned}$$

Log. w = 1,62884; mithin wieder w = 42,54.

Wenn die Temperatur nicht genau in ganzen Zahlen ausgedrückt ist, so muss man erst den Logarithmus der entsprechenden Gasvolume berechnen; dies geschieht aber sehr leicht mittelst der Spalte, welche die Unterschiede enthält. Wäre die Temperatur z. B. 10°,3, so sieht man, dass der logarithmische Unterschied zwischen 10 und 11 Grad 153 beträgt; 0,3 davon ist 46; diese 46 sind zum Logarithmus von 1,03670 zu addiren; dies giebt dann 0,01611 als Logarithmus des Gasvolumens bei 10°, 3 C.

Temperaturen unter Null kommen beim Experimentiren selten vor. Wäre es der Fall, so suche man, wie oben angedeutet, erst das Gasvolumen zu berechnen, um nun davon den Logarithmus in einer Logarithmentafel aufzuschlagen.

Der Bruch 0,00367, welcher die Vergröfserung eines Gasvolumens für einen Grad des hunderttheiligen Thermometers ausdrückt, gilt für ganz trockene und ganz feuchte Gase. Für anscheinend trockene Gase, die in einem nicht sorgfältig durch Chlorcalcium getrockneten Glasgefäfs enthalten sind, ist er aber zu klein, weil ein solches Gefäfs immer inwendig mit einer unsichtbaren hygroskopischen Schicht Wasser überzogen ist, die in höherer Temperatur verdunstet, und das Gasvolumen vergröfsert. Für solche Fälle ist die ältere Gay-Lussac'sche Zahl 0,00375 richtiger.

---

## Berücksichtigung des Drucks bei Gasversuchen.

---

Ein zweites Erforderniss bei Gasversuchen, wenn dieselben genaue Resultate geben sollen, ist die Berücksichtigung des Drucks, unter welchem die zu untersuchenden Gase stehen. Die Volume, welche eine und dieselbe Gasmenge bei unverän-

derter Temperatur unter verschiedenen Drucken einnimmt, verhalten sich bekanntlich bei den sogenannten permanenten Gasen, gemäfs dem Mariotte'schen Gesetze, einfach umgekehrt wie diese Drucke. Darnach ist es also leicht, die nöthige Berichtigung mit dem gemessenen Gasvolumen vorzunehmen. Indess sind hier zwei Fälle zu unterscheiden: entweder steht die Flüssigkeit, welche das Gas absperrt, innerhalb und aufserhalb der Röhre oder Glocke gleich hoch, oder innerhalb höher als aufserhalb; letzterer Fall tritt ein, wenn das ursprüngliche Gasvolumen durch Verpuffung oder Absorption verringert worden ist, und die Tiefe der Wanne nicht erlaubt, die Glasröhre so weit hinabzudrücken, dass die Flüssigkeit wieder innen und aufsen in eine Ebene zu stehen kommt.

Im ersten Falle, wo also die Sperrflüssigkeit (in der Regel Quecksilber) innen und aufsen gleich hoch steht, erleidet das eingeschlossene Gas genau denselben Druck, wie die umgebende Luft, und dieser Druck wird dann direct durch den jedesmaligen Barometerstand angezeigt. Stellt man demnach einen Versuch an, wie z. B. den vorhin erwähnten Verpuffungsversuch, bei dem eine zweimalige Messung des Gases innerhalb eines gewissen Zeitraumes erforderlich ist, und es findet sich, dass sich während dieser Zeit der Barometerstand verändert hat, so verhalten sich die entsprechenden Volume des Gases geradeweges umgekehrt wie die Barometerstände während der ersten und zweiten Messung, wenn nur, wie gesagt, bei beiden der innere und äufsere Theil des Quecksilbers in eine Ebene gebracht ist. Stand z. B. das Barometer bei Messung des ursprünglichen Gemenges von Sauer- und Wasserstoffgas auf 760 Millimeter, und hernach bei Messung des nach der Verpuffung rückständigen Gases auf 750 Millimeter, so verhält sich das gemessene Volumen dieses Rückstandes zu dem Volumen, welches derselbe, wenn der Barometerstand sich nicht verändert hätte, eingenommen haben würde, wie 760 : 750. Das gemessene Volumen muss demnach mit 750 multiplicirt und mit 760 dividirt werden.

Es ist hierbei vorausgesetzt, dass die Temperatur des Gases unverändert geblieben sei; auch ist erforderlich, dass die Barometerstände, von denen eben die Rede war, schon auf eine gleiche Temperatur reducirt seien, denn es ist aus anderen Gründen klar, dass der Druck der Atmosphäre nur dann den verschiedenen Höhen der Quecksilbersäule im Barometer direct proportional sein kann, wenn dies Quecksilber immer eine und

dieselbe Temperatur besitzt. Da sich diese Unveränderlichkeit der Temperatur in der Wirklichkeit nicht erreichen lässt, so sind die Barometer dicht neben der Quecksilbersäule mit einem Thermometer versehen, nach dessen Angaben, die man sehr nahe als die Temperaturen des Quecksilbers im Rohre betrachten kann, nun vermittelst des bekannten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers ($1/5550$ für jeden hunderttheiligen Thermometergrad), oder noch bequemer vermittelst der hierüber schon vorhandenen Tafeln die erwähnte Berichtigung leicht vollzogen werden kann.

Im zweiten Fall, wo die Sperrflüssigkeit innen höher steht als aufsen, erleidet das eingeschlossene Gas nicht ganz den Druck der Atmosphäre, sondern diesen vermindert um den Druck, welchen eine Säule der Sperrflüssigkeit von der Höhe des Unterschiedes zwischen dem inneren und äufseren Spiegel ausüben würde. Besteht die Sperrflüssigkeit aus Quecksilber, so braucht man nur den eben erwähnten Unterschied von dem zur Zeit beobachteten Barometerstand abzuziehen, um den Druck des eingeschlossenen Gases zu erhalten. Besteht die Flüssigkeit aber nicht aus Quecksilber, so muss man den Höhenunterschied zwischen ihrem inneren und äufseren Spiegel zuvor mit dem specifischen Gewichte dieser Flüssigkeit multipliciren, und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividiren, bevor man diesen Höhenunterschied vom Barometerstand abziehen, und dadurch den Druck des inneren Gases finden kann. Der Grund dieser Rechnung ist der, dass die Drucke, welche gleich hohe Säulen von verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Unterlagen ausüben, sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten verhalten.

Häufig ist es der Fall, dass nicht nur das Quecksilber, welches man meistens als Sperrflüssigkeit anwendet, inwendig höher als auswendig steht, sondern auch, dass noch auf dem inneren Quecksilber eine Flüssigkeit ruht, die zur Absorption irgend eines der eingeschlossenen Gase benutzt worden ist. In diesem Falle hätte man beide Rechnungen vereinigt anzuwenden. Gesetzt, der Barometerstand sei 762 Millimeter, das Quecksilber stehe innen 4 Millimeter höher als aufsen, und auf dem inneren Quecksilberspiegel ruhe eine 10 Millimeter hohe Schicht einer Kalihydratlauge von 1,36 specifischem Gewicht. Da das specif. Gewicht des Quecksilbers 13,6 ist, so wird der Druck der Kalihydratlauge-Schicht gleich sein dem Drucke einer Quecksilberschicht

von der Höhe von $10 \cdot \frac{1,36}{13,6}$ Millimeter, also von der Höhe eines Millimeters, und der Druck, welchen das in der Röhre enthaltene Gasgemenge erleidet, wird demnach betragen: 762 — 4 — 1 = 757 Millimeter.

Streng genommen, müsste auch noch der Höhenunterschied zwischen dem inneren und äufseren Quecksilberspiegel auf gleiche Temperatur mit dem Quecksilber im Barometer gebracht, auch das specifische Gewicht des Quecksilbers und der auf diesem ruhenden Flüssigkeit bei der nämlichen Temperatur bestimmt werden. Doch kann man diese Berichtigungen vernachlässigen, sobald nur der Höhenunterschied der Quecksilberspiegel, so wie die Höhe der Flüssigkeitsschicht darüber nicht sehr beträchtlich sind. Ueberhaupt ist der Einfluss der Veränderungen des Barometerstandes meistens nur gering, und gewöhnlich wird es hinreichen, wenn man den Barometerstand nur bis auf ein halbes Millimeter genau kennt.

Sollte der Fall eintreten, dass der innere Quecksilberspiegel tiefer als der äufsere stände, so muss man die Röhre, welche das Gas enthält, so lange heben, bis ersterer gleich hoch oder höher als letzterer zu stehen kommt.

Man reducirt den Druck, unter welchem eine Gasart steht, bei genaueren Versuchen, besonders wenn man aus dem Volumen eines Gases das Gewicht desselben herleiten will, gewöhnlich auf den Barometerstand von 760 Millimeter, nicht weil darin eine Nothwendigkeit liegt, sondern weil die genaueren Angaben über das Gewicht der Gase auf diesen Barometerstand zurückgeführt sind, und weil überdies der mittlere Druck der Luft an Orten, die nicht sehr hoch über dem Meere liegen, ungefähr einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Länge das Gleichgewicht hält. Bei Versuchen, bei denen es sich nur darum handelt, Gasvolume zu vergleichen, kann man dieselben auf jeden beliebigen Barometerstand reduciren, nur muss derselbe für alle Volume gleich angenommen werden.

---

# Berücksichtigung der Feuchtigkeit bei Gasversuchen.

---

Der dritte Umstand, der bei Untersuchungen mit Gasarten berücksichtigt werden muss, ist die Feuchtigkeit, die sich in den Gasen befindet. Wenn man atmosphärische Luft, um ihren Sauerstoffgehalt zu bestimmen, mit Wasserstoffgas verpufft, so kann man nicht ohne weiteres das Drittel des durch die Verpuffung verschwundenen Gasvolumens als Sauerstoffgas betrachten, selbst wenn das Gemenge zuvor wohl getrocknet war, weil das entstehende Wasser zum Theil in Dampfform übergeht, und dadurch das Volumen des Gasrückstandes vergröfsert (Seite 860). Wenn man ferner aus einem trockenen Gasgemenge einen Bestandtheil desselben durch eine wässerige Flüssigkeit absorbiren lässt, so ist aus gleichem Grunde das Verschwundene nicht das Volumen des absorbirten Gases, sondern dieses ist um das Volumen des aus der Flüssigkeit entwickelten Wasserdampfes gröfser. Eben so findet man aus dem Volumen einer feuchten oder über Wasser aufgefangenen Gasart nur dann das Gewicht derselben mit Genauigkeit, wenn man den in ihr enthaltenen Wasserdampf in Rechnung zieht, weil die vorhandenen Tafeln über das Gewicht bestimmter Maafse von Gasen voraussetzen, dass diese Gase völlig trocken seien. Es ist aber schon bei mehreren Gelegenheiten bemerkt worden, dass es in den meisten Fällen besser ist, die Gasvolume im feuchten Zustande zu messen, schon um des zeitraubenden Trocknens der Gase überhoben zu sein.

Wenn man nun die Gasvolume im feuchten Zustande misst, so treten die beiden Fälle ein, dass der Raum, den die permanenten Gase einnehmen, entweder vollständig oder unvollständig mit Wasserdampf gesättigt ist. Ersteres ist immer der Fall, wenn das Wasser, oder die wässerige Flüssigkeit im Ueberschuss vorhanden ist.

Wenn der Raum des Gases bei der Temperatur, welche dieses besitzt, vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist, so lässt sich der Antheil, welchen dieser Dampf vermöge seiner Spannkraft zum gesammten Druck des feuchten Gases oder Gasgemenges beiträgt, leicht angeben, und dadurch der Druck des trockenen Gases oder Gasgemenges, so wie das Volumen, welches dasselbe unter einem bestimmten Druck einnehmen würde, eben so leicht berechnen. Es ist nämlich ein wohlerwiesener Erfahrungssatz, dass der Wasserdampf, so wie überhaupt der Dampf einer jeden flüchtigen Flüssigkeit, bei jeder Temperatur nur ein gewisses von dieser Temperatur bedingtes Maximum von Spannkraft erreichen kann, und dass er dieses Maximum von Spannkraft, bei vorhandenem Ueberschuss der Flüssigkeit, immer erlangt, der Raum, in welchem er sich verbreitet, mag leer oder mit einem oder mehreren Gasen erfüllt sein. Der Druck, welchen ein gesättigt feuchtes Gas ausübt, besteht also aus zwei Theilen, aus dem Druck des trockenen Gases und dem Druck des Wasserdampfes. Letzteren Druck, oder die Spannkraft des Wasserdampfes, findet man für die bei Gasversuchen vorkommenden Temperatur aus folgender von **Magnus** (Pogg. Ann. Bd. 61, S. 247.) entlehnten Tafel:

| Temperatur. | Spannkraft in Millimetern. | Temperatur. | Spannkraft in Millimetern. | Temperatur. | Spannkraft in Millimetern. |
|---|---|---|---|---|---|
| — 11° C. | 1,947 | + 3° C. | 5,619 | + 17° C. | 14,409 |
| — 10 | 2,109 | + 4 | 6,032 | + 18 | 15,351 |
| — 9 | 2,284 | + 5 | 6,471 | + 19 | 16,345 |
| — 8 | 2,471 | + 6 | 6,939 | + 20 | 17,396 |
| — 7 | 2,671 | + 7 | 7,436 | + 21 | 18,505 |
| — 6 | 2,886 | + 8 | 7,964 | + 22 | 19,675 |
| — 5 | 3,115 | + 9 | 8,525 | + 23 | 20,909 |
| — 4 | 3,361 | + 10 | 9,126 | + 24 | 22,211 |
| — 3 | 3,624 | + 11 | 9,751 | + 25 | 23,582 |
| — 2 | 3,905 | + 12 | 10,421 | + 26 | 25,026 |
| — 1 | 4,205 | + 13 | 11,130 | + 27 | 26,547 |
| 0 | 4,525 | + 14 | 11,882 | + 28 | 28,148 |
| + 1 | 4,867 | + 15 | 12,677 | + 29 | 29,832 |
| + 2 | 5,231 | + 16 | 13,519 | + 30 | 31,602 |

Hat man nun nach der vorhin angegebenen Weise den Druck, welchen das feuchte Gas oder Gasgemenge erleidet, bestimmt, und zugleich die Temperatur desselben beobachtet, so braucht man nur aus obiger Tafel die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes zu nehmen und von jenem Druck abzuziehen, um den Druck zu erhalten, unter welchem das trockene Gas oder Gasgemenge steht. Ist z. B. der Druck, den ein Gas nach Abzug des Höhenunterschiedes zwischen dem inneren und äufseren Quecksilberspiegel, und nach Berichtigung wegen der auf dem inneren Quecksilber ruhenden Wasserschicht erleidet, gleich 757 Millimeter, und die Temperatur des Gases + 11° C., so findet man aus der Tafel, dass 9,751 Millimeter für den Wasserdampf abzuziehen sind, dass also der Druck, welchen das trockene Gas erleidet, 747,249 Millimeter beträgt.

Ist die wässerige Flüssigkeit, welche auf dem inneren Quecksilberspiegel ruht, nicht reines Wasser, sondern z. B. eine Salzlösung, so kann man, strenge genommen, die oben angeführte Tafel nicht gebrauchen, weil der Wasserdampf, wenn er mit einer Salzlösung in Berührung steht, bei jeder Temperatur ein geringeres Maximum von Spannkraft besitzt, als wenn er von reinem Wasser berührt wird. Wollte man demnach in diesen Fällen die Berichtigung wegen des Wasserdampfes mit aller Genauigkeit vollziehen, so müsste man die Spannkraft des Dampfes der angewandten Salzlösung für die Temperatur, welche das über dieser Lösung eingeschlossene Gas besitzt, durch einen besonderen Versuch bestimmen. Ist aber die Lösung nicht sehr concentrirt, so werden die aus obiger Tafel genommenen Werthe der Spannkraft schon einen hinlänglichen Grad von Annäherung geben.

Es ist indessen schon im Handbuche bemerkt worden (Seite 919), dass die Absorptionsmittel bei quantitativen Gasversuchen so wenig wie möglich als Flüssigkeiten angewandt werden müssen.

Wenn das der Untersuchung unterworfene Gas oder Gasgemenge nicht mit Wasserdampf gesättigt ist, also weder vor noch bei dem Versuche mit überschüssigem Wasser in Berührung kommt, so findet die vorhin gegebene Tafel durchaus keine Anwendung mehr. In diesem Fall müsste man das feuchte Gas entweder durch Hinzufügung von Wasser vollständig mit Wasserdampf sättigen, und dann den Druck des darin enthaltenen

trockenen Gases nach der angegebenen Methode berechnen, oder, was besser ist, man muss dasselbe durch Hineinbringung von Kalihydrat oder von Chlorcalcium so lange, als noch durch dieses eine Absorption bewirkt wird, vollständig von allem Wasser befreien. Wie dies am zweckmäſsigsten geschieht, ist S. 920 erwähnt worden.

Ueberhaupt ist es gut, die Gase bei der Untersuchung nicht ohne Noth mit Wasser oder einer wässerigen Flüssigkeit, vor Allem nicht mit groſsen Mengen derselben, in Berührung kommen zu lassen, weil dadurch immer ein mehr oder weniger groſser und nicht leicht mit Sicherheit zu bestimmender Theil der Gase absorbirt wird.

---

Ein vierter Umstand endlich, der bei Gasversuchen zu berücksichtigen wäre, bestände in der Capillarität. Wenn man den Quecksilberspiegel innerhalb und auſserhalb der Glocke, welche das Gas enthält, in eine Ebene gebracht hat, so erleidet, genau genommen, das Gas noch nicht den Druck der Atmosphäre, weil Quecksilber, wenn es in zwei mit einander communicirende, oben offene Gefäſse von ungleicher Weite gegossen wird, in dem engeren Gefäſse, vermöge der Capillarität, niedriger steht als in dem weiteren. Von dem Wasser und jeder Flüssigkeit, die Glasgefäſse benetzen und in denselben eine concave Oberfläche bilden, gilt das Umgekehrte. Sie stehen in engen Gefäſsen höher als in weiten, und werden das Gas unter einem gröſseren Druck, als den der Atmosphäre erscheinen lassen, wenn man ihren Spiegel innerhalb und auſserhalb der Glasröhre ins Niveau bringt. Indess ist die Differenz und die dadurch bedingte Berichtigung, sobald nur die Glasröhre weiter als einen halben Zoll ist, so unbedeutend, dass man beide ganz vernachlässigen kann.

---

Die drei bisher aus einander gesetzten Berichtigungen, wegen der Temperatur, des Druckes und der Feuchtigkeit, sind in der Regel sämmtlich bei allen Gasversuchen vorzunehmen. In welcher Ordnung man diese drei Berichtigungen vollzieht, ist im Grunde gleichgültig, doch verfährt man wohl am besten, wenn man erst die für den Druck, dann die für den Wasserdampf, welche eigentlich auch nur eine Berichtigung des Druckes ist, und zuletzt die für die Temperatur anbringt.

---

# Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts fester, flüssiger und gasförmiger Körper.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper ist namentlich in neueren Zeiten auch für die Bestimmung der Eigenschaften derselben und für die Beziehung der atomistischen Verhältnisse ihrer Bestandtheile sehr wichtig geworden, so dass man bei vielen chemischen Untersuchungen es nicht versäumen darf, nicht nur das specifische Gewicht der Substanzen, mit welchen man sich beschäftigt hat, zu bestimmen, sondern namentlich auch die Veränderungen zu untersuchen, welche in demselben durch Temperaturerhöhung hervorgebracht werden können.

Die allgemeinen Regeln bei der Bestimmung des specifischen Gewichts, welche in physicalische Bücher gehören, werden hier als bekannt vorausgesetzt. Es sollen hier besonders nur einige praktische Vorsichtsmaafsregeln angegeben werden, ohne deren Beachtung man sehr leicht zu minder genauen Resultaten geführt werden könnte.

**Bestimmung des specif. Gewichts fester Körper.** Die meisten festen Körper sind schwerer als Wasser und unlöslich in demselben.

Man bestimmt das specif. Gewicht dieser Körper entweder in ganzen Stücken oder im pulverförmigen Zustand. Oft ist es zweckmäfsig, wenn es angeht, die Dichtigkeit in beiden Zuständen zu nehmen. Bei genauen Wägungen wird man sich überzeugen, dass das specif. Gewicht des Körpers im fein pulverförmigen Zustand immer um ein sehr geringes gröfser ist, als das der nicht gepulverten Substanz, unstreitig hauptsächlich wohl deshalb, weil in dieser sich oft noch äufserst kleine Höhlungen oder Blasenräume befinden, oder auch weil wirklich nach

G. Rose (Pogg. Ann. Bd. 73, S. 1) wenigstens, solche Körper, welche ein hohes specif. Gewicht besitzen, im höchst fein vertheilten Zustande eine etwas höhere Dichtigkeit besitzen, als wenn sie in gröfseren Krystallen oder in derben Massen gewogen werden. Der Unterschied beider Gewichte ist aber gewöhnlich nur sehr gering. Findet sich aber ein entgegengesetzter Unterschied, erhält man nämlich ein etwas höheres specif. Gewicht bei der ungepulverten als bei der fein vertheilten Substanz, so hat man gerechte Ursache, an der vollkommenen Richtigkeit des Resultats zu zweifeln.

Das specif. Gewicht der Substanzen in Stücken zu nehmen, ist nicht mit grofsen Schwierigkeiten verbunden. Zu allen diesen Wägungen muss von der empfindlichen Wage, deren man sich bedient, die eine Schale (die zur linken Seite des Beobachters) weggenommen und durch einen Haken ersetzt werden können, der das nämliche Gewicht, wie die nicht weggenommene Schale hat. Dieser muss so hoch über der Unterlage, auf welcher die Wage befestigt ist, hängen, dass ein Becherglas mit Wasser bequem darunter gestellt werden kann. Besteht nun der zu untersuchende Körper aus einem Stück, so befestigt man ihn an einem feinen Menschenhaar vermittelst einer Schlinge, und hängt ihn mit einer anderen Schlinge an dem Haken auf, nachdem man denselben vorher mit der Schale der Wage genau ins Gleichgewicht gebracht hat. Dann nimmt man zuerst das Gewicht der Substanz in der Luft. Darauf bringt man das Becherglas mit Wasser unter den Körper, und erhebt es so weit, dass derselbe frei im Wasser hängt, ohne eine Wand des Glases, oder die Oberfläche des Wassers zu berühren. Man bedient sich eines reinen destillirten Wassers, das am vorhergehenden Tage einige Zeit im Kochen erhalten worden war, und darauf in einem verkorkten Gefäfse erkaltet ist.

Man muss nun besonders darauf sehen, dass der Körper, wenn er sich unter Wasser befindet, von allen Seiten vom Wasser gut benetzt sei, und keine Luftbläschen an ihm adhäriren, wodurch sein specif. Gewicht geringer erhalten werden würde, als es ist. Diese Bedingung ist aber nicht ganz leicht zu erfüllen. Gewöhnlich sucht man durch einen nassen feinen Pinsel den Körper zu bestreichen, damit er überall gleichförmig benetzt werde. Jedenfalls ist es nöthig, die Substanz lange im Wasser hängen zu lassen, ehe man ihr Gewicht unter Wasser nimmt, weil sich oft erst nach langer Zeit kleine Luftbläschen an ihrer Oberfläche zeigen, die

man dann durch Bestreichen mit dem Pinsel oder mit der Fahne einer Feder wegzunehmen suchen muss. Am sichersten aber ist es, den Körper, nachdem man ihn mit einem nassen Pinsel bestrichen hat, einige Zeit hindurch in einem Platintiegel unter Wasser kochen zu lassen. Hierdurch werden nicht nur die Luftblasen von der Oberfläche vollständig entfernt, sondern oft auch die, welche aus unsichtbaren Spalten sich entwickeln. Wenn man daher beim Erhitzen unter Wasser kleine Bläschen an einer Stelle des Körpers aufsteigen sieht, so muss man so lange mit dem Kochen fortfahren, bis diese Erscheinung nicht mehr wahrzunehmen ist. Es dauert manchmal bei einigen Körpern, denen man ihre poröse Beschaffenheit nicht ansehen kann, sehr lange, ehe das Ausströmen der Luftbläschen ganz aufhört. Immer ist diese Methode, die Körper ganz mit Wasser zu benetzen, besser, sicherer und auch bequemer als die, sie unter Wasser in einen luftleeren Raum zu bringen, in welchem die Luftbläschen weit langsamer, und lange nicht so vollkommen ausgetrieben werden als durch einfaches Kochen.

Nachdem nach dem Kochen das Wasser bis zur Temperatur der Luft erkaltet ist, wird der Körper unter Wasser gewogen. Das Abwägen der Körper unter Wasser ist schwieriger als das in Luft, denn auch bei feinen Wagen sind die Oscillationen im ersten Falle weit träger als im zweiten.

Man dividirt darauf mit dem Gewichtsverlust, den der Körper beim Abwägen in Wasser erlitten hat, in das Gewicht desselben in der Luft.

Hierbei hat man auf das angewandte Haar keine Rücksicht genommen, das wohl eine kleine Abweichung macht, die indessen äufserst unbedeutend ist. Man nimmt oft statt des Menschenhaars einen feinen Platindraht, was übrigens nicht oder nur in seltenen Fällen zu billigen ist. Wenn man aber einen solchen angewandt hat, so ist es am zweckmäfsigsten, eine nicht unbedeutende Länge desselben Platindrahts auszumessen, ihn dann zusammen zu rollen, und in der Luft und unter Wasser zu wägen. Wenn man dadurch erfährt, wie viel Wasser bei der letzteren Wägung durch ihn verdrängt worden ist, so kann man leicht wissen, wie viel Wasser durch das kleine Stück des Drahts, an dem der zu untersuchende Körper hängt, und das unter Wasser steht, verdrängt wird, nachdem man es gemessen hat. Diese kleine Menge zieht man von der durch den Körper verdrängten Menge von Wasser ab. Hierbei muss aber

der zu untersuchende Körper in der Luft ohne Platindraht gewogen worden sein.

Bei diesen Versuchen ist die Temperatur des Wassers, die möglichst mit der Lufttemperatur übereinstimmen muss, zu berücksichtigen. In der Regel bestimmt man das specifische Gewicht fester Körper nur bei gewöhnlicher Temperatur, d. h. man bestimmt das Gewicht eines gewissen Volumens des Körpers bei einer Temperatur von z. B. 15° C. gegen das Gewicht eines gleich grofsen Volumens von Wasser bei ebenfalls 15° C. Will man diese Bestimmung für eine andere Temperatur, z. B. für 0° oder für den Punkt der grofsten Dichtigkeit des Wassers angeben, und zwar so, dass der feste Körper dieselbe Temperatur habe wie das Wasser, so muss man die Ausdehnung beider Körper durch die Wärme berücksichtigen, und deshalb die Wägungen entsprechend berichtigen.

Bezeichnet man das specifische Gewicht des festen Körpers bei 0° und bei der gewöhnlichen Temperatur mit $S_0$ und mit S, das Volumen derselben in beiden Temperaturen mit $V_0$ und mit V, und das Volumen des Wassers bei beiden Temperaturen mit $v_0$ und v, so ist

$$S_0 = S \cdot \frac{V}{V_0} \cdot \frac{v_0}{v}.$$

Für die Volume des Wassers bei verschiedenen Temperaturen kann man sich der von Stampfer (Pogg. Ann. Bd. 21. S. 116) gegebenen Tafel bedienen, in denen das Volumen beim Maximum der Dichtigkeit zur Einheit angenommen worden ist.

| Temperatur. | Volume. | Temp. | Volume. | Temp. | Volume. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° C. | 1,000113 | 11 | 1,000387 | 21 | 1,002039 |
| 1 | 1,000061 | 12 | 1,000497 | 22 | 1,002265 |
| 2 | 1,000025 | 13 | 1,000620 | 23 | 1,002502 |
| 3 | 1,000005 | 14 | 1,000757 | 24 | 1,002749 |
| 3,75 | 1,000000 | 15 | 1,000906 | 25 | 1,003005 |
| 4 | 1,000001 | 16 | 1,001066 | 26 | 1,003271 |
| 5 | 1,000012 | 17 | 1,001239 | 27 | 1,003545 |
| 6 | 1,000038 | 18 | 1,001422 | 28 | 1,003828 |
| 7 | 1,000079 | 19 | 1,001617 | 29 | 1,004119 |
| 8 | 1,000135 | 20 | 1,001822 | 30 | 1,004418 |
| 9 | 1,000205 | | | | |
| 10 | 1,000289 | | | | |

Digitized by Google

Für den festen Körper, für welchen bei so kleinen Temperatur-Intervallen, wie sie hier in Betracht kommen, könnte man die Volume desselben berechnen, wenn der Ausdehnungscoëfficient desselben bekannt wäre. Leider ist aber dieser für wenige Körper bekannt, und daher wird man auch nur in wenigen Fällen die Reduction ganz vollziehen können.

Wäre dieser Coëfficient aber bekannt, hätte man z. B. Palladium gewogen, für welches, nach Wollaston, von 0° bis 100° die Linear-Ausdehnung 0,001, also die Volumen-Ausdehnung 0,003, mithin auf jeden Grad 0,00001 und 0,00003 beträgt, so würde, wenn die Temperatur bei der Wägung 20° C. betragen hätte, die Reduction nach vorstehender Tafel sein

$$S_0 = S\left(\frac{1 + 0{,}00003 \times 20}{1}\right) \cdot \frac{1{,}000113}{1{,}001822}.$$

In der Regel ist die Ausdehnung des festen Körpers für das hier in Betracht kommende Temperatur-Intervall so gering, dass man bei Vernachlässigung desselben keinen erheblichen Fehler begeht, zumal man bei dieser Reduction, wenn man sie vollzieht, die Volume meistens nicht auf 0°, sondern auf den Punkt der gröfsten Dichtigkeit des Wassers, welcher, nach Stampfer, bei 3,75° C., nach andern Physikern bei 4,0° C. oder bei 4,1° C. liegt.

Besteht der zu untersuchende Körper nicht aus einem Stücke, sondern aus mehreren kleinen Stücken, so bringt man diese in ein kleines Gefäfs, dessen absolutes Gewicht und dessen Gewicht unter Wasser man bestimmt hat. Man bestimmt darauf das gemeinschaftliche absolute Gewicht des Gefäfses mit dem zu untersuchenden Körper, sodann das gemeinschaftliche Gewicht unter Wasser, zieht von beiden das absolute Gewicht des Gefäfses und das Gewicht desselben unter Wasser ab, worauf das specifische Gewicht des Körpers leicht berechnet werden kann.

Am zweckmäfsigsten nimmt man zu einem solchen Gefäfse ein Gefäfs von mäfsig starkem Platinbleche, wie es in *A* in beistehender Fig. 75 (a. f. S.) in halber Gröfse abgebildet ist. Es hat oben keinen umgebogenen Rand, und geht unten conisch zu. Die conische Form ist durchaus nothwendig, denn wollte man flache Gefäfse anwenden, wie dies bisweilen der Fall ist, oder auch längliche Gefäfse mit einem flachen Boden, so würden diese sich weit träger im Wasser bewegen, und die Wägungen würden bei weitem minder genau werden. Dieses Platingefäfs wird an eine

Klemme von Messing *B* gebracht, welche ebenfalls von halber Gröfse in Fig. 75 abgebildet ist, und welche durch die Federkraft des Messings fest an dem Platingefäfs anliegt, so dass es durch dasselbe, wie in Fig. 75 gehoben werden kann. Nachdem man an den Haken der Klemme ein Menschenhaar angebracht hat, befestigt man das Ganze an den Haken des Balkens der Wage, und bestimmt sein absolutes Gewicht. Man wägt es darauf unter Wasser, wobei man sorgfältig darauf achten muss, dass am Platin und Messing keine Luftblasen adhäriren, die man leicht durch einen Pinsel oder besser durch die Fahne einer feinen Feder wegnehmen kann. Sollte das Platin wegen eines unsichtbaren fettigen Ueberzugs sich nicht vollständig vom Wasser benetzen lassen, so muss es vor dem Wägen durch die Flamme einer Spirituslampe durchgeglüht werden.

Fig. 75.

Man bringt darauf die Stücke der zu untersuchenden Substanz in das Platingefäfs, übergiefst sie mit Wasser, und stellt das Gefäfs in einen Platintiegel, dessen Wände nur um etwas höher sind als die des Gefäfses, so dass sich letzteres an die Wände des Tiegels anlehnt, wie in beistehender Fig. 76. Auch diesen Tiegel füllt man (nicht ganz bis zum Rande) mit Wasser an, bringt dasselbe vorsichtig zum Kochen, und unterhält dieses so lange, bis alle Luftblasen auf der Oberfläche und aus den Ritzen oder Poren vertrieben worden sind. Dann lässt man das Gefäfs bis zur Lufttemperatur erkalten (was leicht dadurch erreicht wird, dass man in den Platintiegel kaltes Wasser bringt) und wägt das Ganze unter Wasser. Darauf nimmt man das Platingefäfs aus der Klemme, stellt es in den leeren Tiegel, und lässt vermittelst Fliefspapier möglichst viel Wasser aufsaugen; den letzten Theil des Wassers bringt man fort, indem man das Gefäfs auf einen Triangel von durchgeglühtem Eisendraht in einen Platintiegel, wie in Figur 77, legt, und diesen durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe erhitzt. Ein in dem Raum des Tiegels stehendes Thermometer zeigt die Temperatur an, die hierbei anzuwenden ist. Nachdem der Körper vollständig getrocknet und erkaltet ist, wird das Platingefäfs mit der ge-

Fig. 76.

trockneten Klemme in Verbindung gebracht, und nun das absolute Gewicht des Ganzen bestimmt.

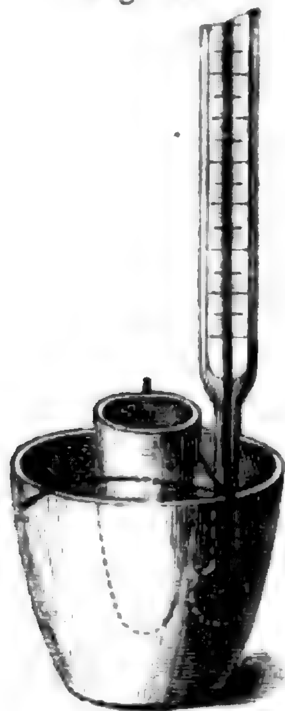


Fig. 77.

Man kann bei dieser Methode eine andere Reihenfolge der Wägungen einschlagen. Nachdem man das absolute Gewicht des leeren Platingefäfses mit der Klemme von Messing bestimmt hat, bringt man den zu untersuchenden Körper hinein, und bestimmt sein absolutes Gewicht. Man wägt darauf das Ganze unter Wasser, und endlich, nachdem man das Gefäfs geleert hat, auch das leere Gefäfs mit der Klemme unter Wasser. Dieser Gang der Wägungen ist aber nur anzurathen; wenn die Stücke des zu untersuchenden Körpers nicht zu klein und frei von anhängendem Pulver sind, weil sonst leicht beim Kochen mit Wasser sehr kleine Mengen aus dem Platingefäfse herausgeworfen werden können. — Dahingegen muss diese Reihenfolge der Wägungen dann beobachtet werden, wenn die Substanz beim Erhitzen eine Neigung zum Decrepitiren hat, wodurch leicht ein Verlust verursacht werden könnte.

Wenn man das specifische Gewicht von vielen Körpern hintereinander bestimmt, so wird die Untersuchung dadurch wesentlich erleichtert, dass man das Gewicht des Platingefäfses mit der Klemme in der Luft und unter Wasser ein für allemal, und nicht für jeden Versuch von Neuem bestimmt. Hierbei ist aber zu erinnern, dass sich das Gewicht des Platingefäfses um ein Geringes (um einen und selbst um einige Milligramme) mit der Zeit durch Abnutzung vermindert. Jeder Chemiker, der zu seinen Wägungen einen Platintiegel benutzt, weifs, dass derselbe vor jeder neuen Wägung von Neuem tarirt werden muss, weil er durch die fortwährende Abnutzung ein wenig von seinem Gewichte verliert. Wenn nun auch jenes Platingefäfs bei weitem weniger abgenutzt wird, als ein Platintiegel beim täglichen chemischen Gebrauch, so muss man doch nicht versäumen, von Zeit zu Zeit von Neuem das Gewicht jenes Gefäfses zu bestimmen und, wenn es um etwas leichter geworden ist, es auch unter Wasser zu wägen.

Man hat noch mehrere Methoden, das specifische Gewicht von nicht gepulverten Substanzen zu bestimmen. Die beschrie-

bene ist die, welche die genauesten Resultate giebt. Eine andere Methode, die auch unter gewissen Umständen zu empfehlen ist, ist folgende: Man tarirt ein mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes Glas, das vollständig mit destillirtem Wasser gefüllt worden ist; darauf legt man die Stücke des zu untersuchenden Körpers daneben, und wägt sie. Dann bringt man die abgewogenen Stücke in das Stöpselglas, so dass dadurch ein Theil des Wassers verdrängt wird. Man verschliefst darauf das Glas mit dem Stöpsel, sorgt dafür, dass an den Wänden des Glases, an den Stücken des Körpers und zwischen dem Stöpsel und dem Halse des Glases keine Luftbläschen adhäriren, trocknet das Glas von aufsen sorgfältig und bringt es wieder auf die Wage. Der Gewichtsverlust zeigt die Menge des verdrängten Wassers, und mit ihm dividirt man in das Gewicht des Körpers in der Luft, um das specifische Gewicht desselben zu finden.

So genaue Resultate auch dieses Verfahren unter gewissen Umständen geben kann, so ist doch in den meisten Fällen das zuerst beschriebene vorzuziehen. Denn das Gewicht eines Stöpselglases mit destillirtem Wasser ist gewöhnlich so bedeutend, dass man eine empfindliche Wage nicht füglich damit belasten kann. Auch ist es ferner bei diesem Verfahren schwieriger, die Luftblasen von der Oberfläche der Substanz und von den Wänden des Glases völlig zu entfernen, als bei dem früher beschriebenen, und endlich lässt es sich nur auf Körper in so kleinen Stücken anwenden, dass sie durch den Hals in das Glas gebracht werden können, nicht aber auf Substanzen, die man nicht zerkleinern kann oder will.

Andere Verfahrungsarten, wie das specifische Gewicht fester Körper durch Aräometer zu bestimmen, sind hier weniger zu empfehlen, und können in physikalischen Handbüchern nachgesehen werden.

Bei weitem mehr Aufmerksamkeit muss man bei der Bestimmung des specifischen Gewichts von sehr feinen pulverförmigen Körpern anwenden, was in neueren Zeiten von besonderer Wichtigkeit geworden ist. Bei diesen ist es nothwendig, dass man erst ihr Gewicht unter Wasser bestimmt, ehe das in der Luft genommen wird. Das Pulver wird in dem Platingefäfse (Fig. 75) vermittelst eines Glas- oder Platinstabs sorgfältig mit etwas Wasser angerührt, und dabei alle Klümpchen zerstört, so dass es einen ganz gleichförmigen dünnen Brei mit dem Wasser bildet; man fügt dann mehr Wasser hinzu, und

kocht auf die eben beschriebene Weise, nachdem man das Gefäfs in den mit Wasser gefüllten Tiegel (Fig. 76) gesetzt hat, längere Zeit, gewöhnlich nicht unter einer guten Viertel- oder halben Stunde. Hierbei ist nicht zu vermeiden, dass während des Kochens mehr oder weniger von dem Pulver, auch wenn dessen specifisches Gewicht ein sehr bedeutendes ist, in das Wasser des Platintiegels übergeht. So lange sich noch etwas Schaum bildet, der durch die aus dem Pulver ausgetriebenen Luftblasen hervorgebracht wird, muss mit dem Kochen fortgefahren werden. Nach dem Kochen lässt man das Pulver im Platingefäfs so vollständig wie möglich sich senken, so dass das darüber stehende Wasser möglichst klar erscheint, reinigt sorgfältig die Aufsenseite des Gefäfses von allem anhängenden Pulver, und bringt es vermittelst der Klemme von Messing an den Wagebalken. Nun nähert man behutsam von unten das Becherglas mit Wasser dem Platingefäfse, und versenkt dasselbe sehr langsam in das Wasser. Geschieht dies rasch und schnell, so wird zugleich mehr oder weniger Pulver aus dem Gefäfs herausgerissen, und macht das Wasser des Becherglases etwas trübe, was möglichst verhütet werden muss. Bei manchen, namentlich leichten Pulvern ist dies zwar nicht ganz zu vermeiden, aber man muss es durch sehr behutsame Einsenkung des Platingefäfses in das Wasser des Becherglases möglichst zu vermindern suchen.

Man wägt nun das Pulver unter Wasser, und hebt das Gefäfs aus dem Becherglas. Dies muss mit grofser Vorsicht geschehen, damit dadurch kein Pulver vom Boden des Gefäfses sich erhebt und in das Wasser des Becherglases geschlämmt wird. Nachdem man darauf die messingene Klemme fortgenommen hat, bringt man das Platingefäfs auf den Triangel in dem Platintiegel auf die in Fig. 77 abgebildete Weise. Hat sich das Pulver sehr gut abgesetzt, und ist das darüber stehende Wasser vollkommen klar und hell, so lässt man den obersten Theil desselben durch dünne Streifen von Filtrirpapier aufsaugen, bringt diefs aber möglichst entfernt von der Oberfläche des Pulvers in das Wasser, damit kein Stäubchen sich an das Papier ansetzen könne. Senkt sich das Pulver nicht vollkommen, und bleibt die überstehende Flüssigkeit auch nach längerer Zeit noch etwas milchicht, so unterlässt man diese Operation ganz. Man erhitzt nun im Luftbade den Platintiegel mit der gröfsten Vorsicht durch die kleinste Flamme einer Spirituslampe, bei ei-

ner Temperatur von nicht mehr als 70 bis 80° C., welche durch das Thermometer beobachtet wird. Wenn man kein Entweichen von Feuchtigkeit mehr bemerkt, und man dann die angegebene Temperatur noch längere Zeit hat einwirken lassen, so wird sie nach und nach erhöht, und endlich nach Herausnahme des Platingefäfses aus dem Platintiegel selbst bis zu schwacher Rothgluth verstärkt, wenn die Substanz von der Art ist, dass sie dieselbe ohne sich zu zersetzen ertragen kann.

Wenn man hierbei nicht sehr sorgsam zu Werke geht, und das Pulver zu schnell erhitzt, ehe es ganz vollkommen getrocknet worden ist, so decrepitirt es gewöhnlich, und durch den entstandenen Verlust ist das Resultat des ganzen Versuchs unbrauchbar.

Im Winter kann das Abdampfen des Wassers in der Röhre eines mäfsig erhitzten Stubenofens ohne Gefahr des Decrepitirens stattfinden.

Darauf wird das Platingefäfs mit seinem Inhalte gewogen, und nun das specif. Gewicht des Pulvers berechnet, wenn man das Gewicht des Platingefäfses in der Luft und unter Wasser kennt.

Durch die gewöhnlichen Wägungen eines Körpers in Stücken oder als Pulver, wobei er von atmosphärischer Luft umgeben ist, erfährt man eigentlich nicht sein wahres Gewicht, sondern nur sein scheinbares Gewicht, d. h. das wahre Gewicht, verringert um das Gewicht eines gleichen Volumens Luft. Um also sein wahres Gewicht zu finden, muss man dem scheinbaren dieses Luftgewicht zulegen.

Dieses Luftgewicht, welches mit l bezeichnet sein mag, findet sich aber aus dem Gewichtsverlust a, welchen der Körper in Wasser erleidet, durch die Proportion

$$l : a = L : W - L,$$

wo L und W die Gewichte irgend welcher gleicher Volume (z. B. die eines Liters von Luft und Wasser bezeichnen. Man hat also

$$l = a \cdot \frac{L}{W - L}.$$

Für Wasser beim Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit und für Luft von 0° unter dem Barometerstand von 760 Millimeter hat man, wenn man nach Litern und Grammen rechnet:

$$W = 1000;\ L = 1,293187,$$

$$\text{also} = a \cdot \frac{1,293187}{998,706813}.$$

und dieses x muss dann dem beobachteten scheinbaren Gewicht

des Körpers hinzugefügt werden, um das wahre zu erhalten, welches, um genau zu verfahren, der Berechnung des specifischen zum Grunde gelegt werden muss.

Ist die Temperatur des Wassers nicht die seiner gröfsten Dichtigkeit, sondern eine andere, z. B. 15° C., so muss man auch das Gewicht eines Liters von demselben für diese Temperatur nehmen, was mittelst der Tafel S. 1022 geschieht, wenn man 1000 durch das Volumen bei 15° C. dividirt, wodurch man 999,095 findet. Ebenso muss man dann auch das Gewicht des Liters Luft berichtigen, nicht allein für die Temperatur, sondern auch für den Barometerstand, wenn derselbe während der Wägung nicht 760 Millimeter gewesen sein sollte. Dies geschieht vermittelst der Tafel III. und IV. S. 1045, wobei nur zu bemerken ist, dass jetzt bei den Logarithmen der ersten Tafel die negativen Indices fortfallen, da nicht das Gewicht von einem Cubikcentimeter, sondern von 1000 Cubikcentimeter oder einem Liter gesucht wird. So findet man für 15° C. den Logarithmus 0,08821, und wenn der Barometerstand 757 Millimeter wäre, wofür nach Tafel IV. noch 0,00171 abzuziehen ist, 0,08650, wozu die Zahl 1,2204 gehört.

Man hätte also für diesen Fall:

$$W = 999{,}095 \qquad L = 1{,}2204,$$

mithin

$$l = a \cdot \frac{1{,}2204}{999{,}095 - 1{,}2204} = a \cdot \frac{1{,}2204}{997{,}8746},$$

und dieses l wäre dann dem beobachteten scheinbaren Gewicht des Körpers hinzuzufügen.

Um das specifische Gewicht in aller Strenge zu finden, muss man natürlich statt des scheinbaren absoluten Gewichts eines Körpers auch sein wahres anwenden. Ist nämlich das Gewicht eines Körpers im luftleeren Raume (das wahre absolute Gewicht) $= P$, sein Gewicht in Luft $= P_l$, sein Gewicht in Wasser $= P_w$, das Gewicht eines gleichen Volumens Luft $= l$, und das eines gleichen Volumens Wasser $= w$, so hat man offenbar

$$P = P_l + l; \text{ und } P = P_w + w,$$

und daraus das wahre specifische Gewicht des Körpers:

$$\frac{P}{w} = \frac{P}{P - P_w} = \frac{P_l + l}{P_l + l - P_w},$$

wo das l auf die vorhin angegebene Weise zu berechnen ist.

Zu bemerken ist jedoch, dass, wenn man so gewissenhaft verfahren will, man auch an den Gewichten, mit welchen gewägt wird, eine ähnliche Correction anzubringen hätte, im Fall sich

nämlich während der Wägung die Dichtigkeit der Luft änderte; sonst ist diese Correction, selbst aufs Strengste genommen, völlig überflüssig, da es sich bei der Bestimmung von specifischen Gewichten nur um Gewichtsverhältnisse handelt, und es also ganz gleichgültig ist, ob die Platin- oder Messingstücke, welche als Gegengewichte dienen, im luftleeren Raume, in Luft oder in Wasser schweben, sobald nur das Medium, welches sie umgiebt, bei der Wägung stets dasselbe bleibt.

In fast allen Fällen ist übrigens der Betrag der angeführten Reductionen auf den luftleeren Raum so unbedeutend, dass sie fast immer vernachlässigt werden können.

Man hat in neueren Zeiten mannigfaltig die Erfahrung gemacht, dass feuerbeständige Körper, namentlich Oxyde, ein verschiedenes specif. Gewicht zeigen, je nachdem sie verschiedenen Temperaturen ausgesetzt worden sind. Gewöhnlich erhöht sich das specif. Gewicht derselben, wenn man die Substanz einer sehr hohen Temperatur aussetzt, aber nicht immer; bisweilen wird es gerade dadurch vermindert. Man kennt nicht die Gesetze, nach welchen diese Veränderungen vor sich gehen; es müssen noch viele Versuche angestellt werden, um sie zu finden, aber es ergiebt sich hieraus, dass wenn man die Bestimmung des specif. Gewichts von einem Körper, namentlich von einem pulverförmigen, wiederholen will, man nicht dieselbe Quantität desselben, die man zuerst untersucht hat, und die bei Bestimmung des absoluten Gewichts mehr oder weniger stark geglüht worden ist, anwenden darf. Auch ist es nöthig, die Reihefolge der Wägungen, wie sie angegeben ist, nicht zu ändern, und namentlich nicht das Gewicht der pulverförmigen Körper in der Luft vor dem Wägen unter Wasser zu bestimmen, auch wenn nicht zu befürchten wäre, dass etwas von dem Pulver bei der Behandlung mit Wasser und dem Kochen mit demselben aus dem Platingefäfse kommen könnte.

Es sind die Vorsichtsmaafsregeln bei der Bestimmung des Gewichts, namentlich von pulverförmigen Körpern, hier sehr ausführlich beschrieben worden, weil nur bei Beobachtung aller derselben ein gutes Resultat erhalten wird, und bei Bestimmung der Dichtigkeit von Körpern Resultate, die nicht sehr genau sind, nicht nur keinen positiven, sondern sogar einen negativen Werth haben können, wenn man versucht, aus denselben Gesetze zu entwickeln.

Man hat oft versucht, nach der schon vor sehr langer Zeit

von Say vorgeschlagenen Methode, das specif. Gewicht der pulverförmigen Körper durch das Volumen derselben zu bestimmen. Die Ausführung dieser Methode ist zwar eine sehr leichte und einfache, aber sie giebt keine genauen Resultate, auch schon wegen der Absorption der Gase durch pulverförmige Substanzen.

Die Quantitäten, welche man zur Bestimmung des specif. Gewichts anwenden muss, sind am zweckmäfsigsten bei pulverförmigen Körpern 5 bis 6 Gramme. Hat die Substanz ein sehr leichtes specif. Gewicht, und ist dabei sehr voluminös (mit welcher Beschaffenheit nicht nothwendig ein sehr leichtes specif. Gewicht verbunden ist), so ist man gezwungen, weniger anzuwenden, schon weil die angegebene Menge des Pulvers nicht oder kaum Raum in dem Platingefäfse hat. Je gröfser das specif. Gewicht des Körpers ist, desto rathsamer ist es, möglichst grofse Mengen von demselben anzuwenden, weil dann bei Anwendung sehr kleiner Quantitäten das Gewicht des verdrängten Wassers so gering ist, dass auch ein höchst unbedeutender Fehler in dem Gewichte desselben einen ziemlich bedeutenden hervorbringen kann, wenn mit jenem in das absolute Gewicht des Körpers dividirt wird.

Ist der zu untersuchende Körper in Wasser auflöslich, so wägt man ihn in einer Flüssigkeit, in welcher er unauflöslich ist, und vergleicht dann das specifische Gewicht dieser Flüssigkeit mit der des Wassers. Da die meisten solcher Flüssigkeiten entweder sehr flüchtig sind, oder auch beim Zutritt der Luft sich oxydiren, oder Wasser anziehen, so kann, wenn die Substanz nicht aus einem feinen Pulver besteht, am besten das oben S. 1026 angeführte Verfahren, vermittelst eines Stöpselglases, angewandt werden.

Die Flüssigkeiten, welche man bei diesen Versuchen anwendet, sind gewöhnlich Alkohol, Aether oder Terpenthinöl. Man muss nie unterlassen, nach der Wägung des Körpers, das specif. Gewicht der angewandten Flüssigkeit zu nehmen, da sie oft eine andere Dichtigkeit haben kann, als die, welche man von ihr vermuthet. Man vergleicht dann das Gewicht der durch die feste Substanz verdrängten Flüssigkeit mit dem Gewicht eines gleichen Volumens Wasser, das heifst: man dividirt mit dem specif. Gewicht der angewandten Flüssigkeit in das Gewicht derselben, welches durch die zu untersuchende feste Substanz von derselben verdrängt worden ist. Dadurch findet man das Gewicht eines gleichen Volumens von Wasser, mit welchem

man dann in das absolute Gewicht der angewandten festen Substanz dividirt, um das specif. Gewicht derselben zu ermitteln.

Das specif. Gewicht von Körpern, die leichter als Wasser sind, zu bestimmen, kommt fast nur bei organischen, sehr selten bei unorganischen Körpern vor. Man wägt sie entweder in Flüssigkeiten, in denen sie untersinken können, oder man befestigt sie an einem schweren Körper, dessen absolutes und specif. Gewicht durch Versuche gefunden worden ist, so dass beide gemeinschaftlich in Wasser untersinken.

Das specif. Gewicht von flüssigen Körpern bestimmt man auf die Weise, dass man ein leeres, völlig trockenes, und mit einem eingeriebenen Stöpsel versehenes Glas tarirt, es dann mit Wasser und sodann nach dem Entleeren und Trocknen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, wägt. Mit dem Gewichte des Wassers dividirt man in das dieser Flüssigkeit. Da aber ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel für eine empfindliche Wage oft eine zu grofse Belastung ist, und es schwierig ist, den Glasstöpsel fest einzusetzen, ohne dass ein Luftbläschen zurückbleibe, oder dass er durch die geringste Erwärmung der Flüssigkeit gehoben werde, so bedient man sich jetzt allgemein kleinerer Gläschen, wie eins in beistehender Fig. 78 abgebildet ist. Der Inhalt derselben beträgt 8 bis 30 Cubikcentimeter. Der eingeriebene Stöpsel ist von einem Stück einer Thermometerröhre verfertigt, damit beim Einsetzen des Stöpsels die Flüssigkeit durch die feine Oeffnung austreten kann.

Fig. 78.

Häufig bestimmt man das specif. Gewicht von Flüssigkeiten auch auf die Weise, dass man einen festen Körper, z. B. von Glas, dessen absolutes und specif. Gewicht man genau kennt, in der zu untersuchenden Flüssigkeit wiegt, und untersucht, welch ein Gewicht von derselben er verdrängt. Die Vergleichung des Gewichtsverlust des festen Körpers in Wasser und in der anderen Flüssigkeit ergiebt unmittelbar das specifische Gewicht der letztern.

Bei der Bestimmung des specif. Gewichts der Gase vergleicht man bekanntlich ein Volumen derselben mit einem gleichen Volumen von atmosphärischer Luft. Die Bestimmung des specif. Gewichts der sogenannten permanenten Gasarten ist in älteren und neueren Zeiten (besonders von Regnault) mit der gröfsten Genauigkeit ausgeführt worden, weshalb hier blofs auf die

darüber bekannt gemachten Abhandlungen hingewiesen zu werden braucht.

Weit häufiger aber muss das specif. Gewicht der Dämpfe von flüchtigen Substanzen bestimmt werden, welche bei der gewöhnlichen Temperatur vom flüssigen oder festen Aggregatzustande sind. Die Bestimmung derselben ist oft ein gutes Mittel, um die Richtigkeit der Analyse zu beurtheilen.

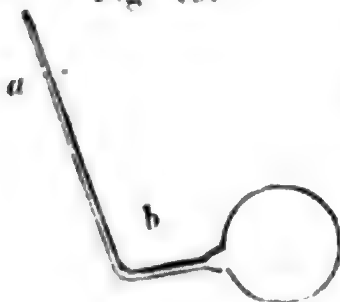
Man bedient sich zu dieser Bestimmung zweier verschiedener Methoden.

Die eine (die ältere) Methode rührt von Gay-Lussac her. Nach ihr misst man das Volumen des Dampfes von einer gewogenen Menge der flüchtigen Substanz bei einer Temperatur, durch welche letztere vollkommen gasförmig erhalten wird. Die andere Methode rührt von Dumas her. Nach ihr verflüchtigt man die flüchtige Substanz in einem Raume, dessen Volumen man kennt, und wägt den Dampf, der von diesem Raume eingenommen wird. Letztere Methode wird jetzt viel und mannigfaltig angewandt, da der Apparat und das Verfahren selbst sehr einfach sind.

Das Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass man ein passendes Gefäfs, am besten eine Glaskugel, mit einem engen Halse wägt, darauf in dieses Gefäfs etwas von dem flüchtigen Körper hineinbringt, von dessen Dampf das specif. Gewicht bestimmt werden soll, und dann das Gefäfs einige Zeit hindurch, wenigstens 30° C. über den Siedpunkt des flüchtigen Körpers erhitzt, worauf man die Spitze des Halses mit der Löthrohrflamme zuschmelzt, während man genau die erhöhte Temperatur beobachtet, welche das Gefäfs beim Erhitzen angenommen hat. Man wägt darauf das Gefäfs wiederum, und bestimmt endlich den Rauminhalt desselben, wenn dies nicht schon gleich im Anfange des Versuchs geschehen war.

Man nimmt hierzu eine in der Glashütte geblasene Glaskugel von ungefähr 300 bis 600 Cubikcentimeter Rauminhalt, und löthet an diese eine enge, 8 bis 10 Zoll lange Glasröhre *a* an, welche ungefähr einen Durchmesser von 1 bis 1½ Linien hat, und biegt dieselbe bei *b*, nachdem man vorher das Ende derselben in eine feine Spitze ausgezogen hat. Die Kugel muss inwendig vollkommen trocken und rein sein. Um sie vollkommen zu trocknen und zu reinigen, pumpt

Fig. 79.



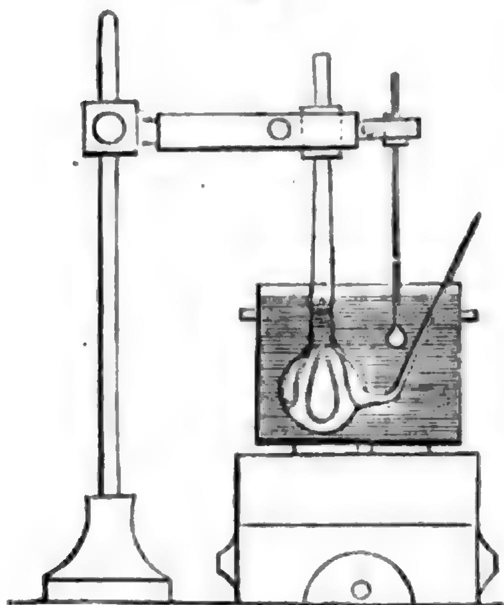
man aus ihr die Luft aus, und lässt getrocknete Luft in sie einströmen, was mehrere Male wiederholt wird. Darauf wird die Kugel sorgfältig gewogen, und man bemerkt dabei den Barometer- und Thermometerstand der atmosphärischen Luft.

Man muss nun die organische flüchtige Substanz in die Kugel bringen. Dies ist sehr leicht, wenn diese eine Flüssigkeit ist. Man erwärmt die Kugel sehr gelinde, und bringt die offene Spitze in die Flüssigkeit, wodurch beim Erkalten der Kugel eine gewisse Menge derselben in diese hineintritt. Es ist nicht nöthig, diese Menge genau zu bestimmen; man muss nur überzeugt sein, dass weit mehr davon vorhanden ist, als nöthig wäre, damit der Dampf der Flüssigkeit den Raum der Kugel ganz erfülle. Ungefähr 5 bis 10 Gramme der Substanz sind in den meisten Fällen hinreichend, wenn nicht der Dampf derselben ein zu grofses specifisches Gewicht hat.

Ist die organische Substanz fest, so muss sie bei gelinder Hitze geschmolzen werden, während man die Spitze der erwärmten Glaskugel in dieselbe taucht. Auch muss während dessen der Hals warm erhalten werden, damit die Substanz bis in die Kugel gelangen kann.

Ist die feste Substanz nicht schmelzbar, sondern geht dieselbe unmittelbar aus dem festen in den gasförmigen Aggregatzustand über, wie z. B. das wasserfreie kohlensaure Ammoniak ($NH^3\dot{C}$), so ist man gezwungen, dieselbe in die Glaskugel zu bringen und darauf erst die Röhre an dieselben anzulöthen, wobei man indessen sehr vorsichtig sein muss, damit nicht etwas von dem Oeldampf der Glasbläserlampe in den Raum der Kugel dringt.

Fig. 80.



Ist die Substanz weit flüchtiger als Wasser, so erwärmt man die Glaskugel durch ein Wasserbad. Man befestigt sie zu dem Ende in demselben auf die Weise, wie es beistehender Holzschnitt zeigt, und setzt ein genaues Thermometer in das Wasserbad.

Wenn die Temperatur des die Kugel umgebenden Wassers den Siedpunkt der organischen Substanz erreicht hat, so entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom von Dampf des-

selben. Man lässt die Temperatur des Wassers ungefähr 30° höher steigen, als der Siedpunkt der Substanz ist. Bemerkt man in der Spitze und dem kleinen Theil der Glasröhre, welche aus dem Wasser hervorragt, Tropfen der Substanz, welche sich aus dem Dampf derselben verdichtet haben, so müssen diese durch glühende Kohlen, die man aufserhalb dieses Theils der Röhre hält, entfernt werden Bemerkt man keinen Dampf mehr, der aus der Spitze entweicht, was man unter anderen auch daran sehen kann, dass eine Flamme, in die Nähe der Spitze gebracht, sich nicht bewegt, so schmelzt man schnell die Spitze der Glasröhre durch eine Löthrohrflamme zu, während man zugleich genau den Stand des Thermometers beobachtet, das im Wasserbade steht. Um dieses Zuschmelzen leicht zu bewerkstelligen, hat man das Rohr vor dem Ende an einer Stelle sehr verengt. Diese Verengerung wird durch die Löthrohrflamme zum Glühen gebracht, während man das Glas auszieht. Die abgezogene Spitze wird sorgfältig aufbewahrt, um mit der zugeschmolzenen Glaskugel gewogen werden zu können. Darauf nimmt man sogleich die Kugel aus dem Bade, trocknet sie von aufsen sehr gut, und wägt sie nach dem vollständigen Erkalten sehr genau, wobei man sieht, ob der Barometer- und Thermometerstand noch derselbe ist, wie beim Abwägen der leeren Kugel.

Durch den entwichenen Dampf der überschüssig angewandten flüchtigen Substanz ist die atmosphärische Luft aus der Glaskugel ausgetrieben worden, doch in den meisten Fällen nicht ganz vollständig. Um nun zu wissen, wie viel davon an Volumen noch vorhanden war, und wie viel das Volumen des Dampfes der Substanz betrug, taucht man die Röhre der Glaskugel unter Quecksilber, macht einen Feilstrich an der Spitze, und bricht dieselbe unter Quecksilber ab. Der leere Raum in der Kugel, durch die Verdichtung des Dampfes entstanden, füllt sich mit Quecksilber. Man benetzt von aufsen die Glaskugel an der Stelle, wo sich noch Luftblasen innerhalb derselben zeigen, mit Aether, damit sich möglichst aller Dampf der Substanz verdichte. Den nicht durch Quecksilber erfüllten Raum der Kugel füllt man genau mit Wasser, dessen Volumen man in einer kleinen graduirten Röhre genau gemessen hat. Dadurch erfährt man das Volumen der atmosphärischen Luft, welche durch den Dampf der Substanz nicht ausgetrieben worden ist. Dann giefst man das Quecksilber der Kugel in eine gröfsere graduirte Röhre aus,

und bestimmt durch das Volumen desselben das Volumen des Dampfes der Substanz.

Das Volumen der rückständigen atmosphärischen Luft beträgt gewöhnlich 1 bis 3 Cubikcentimeter. Manchmal ist sogar nichts davon vorhanden, und der Raum der Glaskugel wird ganz von dem Quecksilber ausgefüllt. Bisweilen indessen kann das Volumen an rückständiger atmosphärischer Luft ziemlich beträchtlich sein, besonders wenn die Erhitzung der Kugel zu lange gewährt, und dieselbe nicht immer gleichmäfsig gewesen ist.

Ist die Substanz schwerer flüchtig als Wasser, so nimmt man statt des Wasserbades das Bad einer Flüssigkeit, welche einen höheren Siedpunkt hat.* Für Substanzen, deren Siedpunkt nicht viel über 100° C. ist, wendet man ein Bad von einer gesättigten Auflösung von Chlorcalcium an; für Substanzen, deren Siedpunkt aber zwischen 100 und 200° C., und selbst noch höher liegt, passt am besten ein Oelbad.

Die eben beschriebene Methode setzt voraus, dass alle Gase und so auch alle Dämpfe, so lange sie im eigentlichen Gaszustand verharren, sich bei Aenderungen der Temperatur und des Druckes genau so verhalten wie die atmosphärische Luft, d. h. für jeden Grad der hunderttheiligen Scala sich um 0,00367 ihres Volumens bei 0° ausdehnen und dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Diese Voraussetzung schien auch den früheren Erfahrungen vollkommen zu entsprechen; allein die neueren Untersuchungen von Magnus und von Regnault, von denen schon S. 1007 die Rede war, haben gelehrt, dass im Allgemeinen jedes Gas seinen besonderen Ausdehnungscoëfficienten besitzt und auch vom Mariotte'schen Gesetze abweicht, um so mehr als es sich seinem Condensationspunkte nähert. Strenge genommen, ist also die auseinandergesetzte Methode nicht mehr anwendbar, oder wenigstens liefse sich aus den Daten, welche sie geliefert hätte, nur dann das specifische Gewicht eines Dampfes berechnen, wenn man den Ausdehnungscoëfficienten desselben durch besondere Versuche bestimmte, was in vielen Fällen höchst schwierig wäre. Eine bessere Methode ist aber bisher nicht aufgefunden, und man ist daher genöthigt, die alte einstweilen beizubehalten; man darf indess ihre Resultate nur als angenäherte betrachten.

Unter der erwähnten Voraussetzung lässt sich aus den gefundenen Resultaten das specifische Gewicht des Dampfes be-

rechnen, am einfachsten vermittelst Logarithmen, und zwar nach einer Regel, die in den folgenden Formeln ausgesprochen ist, bei welcher auf alle Umstände Rücksicht genommen ist:

$$\text{Log. } V - \text{Log. } (V - v) - \text{Log. } [1 + \delta (t' - t)] + \text{Log. } (1 + \lambda t') - \text{Log. } (1 + \lambda t) = \text{Log. } A$$

$$\text{Log. } A + \text{Log. } P - \text{Log. } V - \text{Log. } s = \text{Log. } B$$

Die Buchstaben in diesen Formeln haben folgende Bedeutung:

$t'$ = die hohe Temperatur, bei der das Gefäſs zugeschmolzen worden ist.

$t$ = die gewöhnliche Temperatur, bei der die Wägungen vorgenommen worden; beide Temperaturen in Centesimalgraden ausgedrückt.

$V$ = Volumen des Gefäſses bei der Temperatur $t$, in Cubikcentimetern ausgedrückt.

$V - v$ = Volumen des luftfreien Dampfs bei der Temperatur $t$, ebenfalls in Cubikcentimetern ($v$ ist das Volumen der dem Dampfe beigemengten atmosphärischen Luft).

$\delta$ = der Ausdehnungscoëfficient des Glases, oder die Gröſse, um welche eine Glasmasse, die bei $0^0$ das Volumen Eins (z. B. 1 Cubikcentimeter) einnimmt, für jeden Centesimalgrad im Volumen zunimmt.

$\lambda$ = dieselbe Gröſse für die Luft, und überhaupt für alle Gase = 0,00367.

$1 + \lambda t'$ = also das Volumen einer Luftmasse bei der Temperatur $t'$, deren Volumen bei $0^0 = 1$.

$1 + \lambda t$ = eben so das Volumen einer Luftmasse bei der Temperatur $t$, deren Volumen bei $0^0 = 1$.

$1 + \delta (t' - t)$ = das Volumen einer Glasmasse bei der Temperatur $t'$, deren Volumen bei $1^0 = 1$, oder was ziemlich dasselbe ist, bei $0^0 = 1$ wäre.

$P$ = der Gewichtsüberschuss des dampfvollen über den luftvollen Ballon, in Grammen.

$s$ = Gewicht eines Cubikcentimeters atmosphärischer Luft bei der gewöhnlichen Temperatur $t$, und bei dem während des Versuchs stattfindenden Barometerstand $b$, ebenfalls in Grammen.

A und B bedeuten das specif. Gewicht.

Die Herleitung der obigen Formeln findet man in **Poggendorff's** Annalen, Bd. 41, S. 449, näher auseinandergesetzt, weshalb hier nur darauf hingewiesen wird; die praktische Anwendung derselben wird folgendes Beispiel erläutern, bei welchem die rückständige atmosphärische Luft beträchtlich ist.

Gesetzt, es seien, wie es beim schwefelsauren Schwefelchlorid ($S\,Cl^3 + 5\ddot{S}$) der Fall war, die Resultate eines Versuchs folgende:

| | | |
|---|---|---|
| | V = 272,00 Cubikc. | t' = 198°,7 C. |
| | v = 20,85 | t = 21 ,2 |
| V | v = 251,15 | t' — t = 177 ,5 |
| | P = 0,541 Grm. | b = 756 ,8 Millimeter bei 0°. |

Dann ist die Rechnung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | Log. V = | 2,43457 | |
| | Log. (V — v) = | 2,39993 | |
| | | 0,03464 | |
| — | Log. [1 + δ (t' — t)] = | 0,00208 | |
| | | 0,03256 | |
| + | Log. (1 + λ t') = | 0,23786 | |
| | | 0,27042 | |
| — | Log. (1 + λ t) = | 0,03254 | |
| | | 0,23788 | . . . Zahl 1,7294 |
| + | Log. P = | 0,73320 | — 1 |
| | | 0,97108 | — 1 |
| — | Log. V = | 2,43457 | |
| | | 0,53651 | — 3 |
| - | Log. s = | 0,07707 | — 3 |
| | | 0,45944 | . . . Zahl 2,8803 |

Specifisches Gewicht = 4,6097

Wenn der Dampf leichter als die atmosphärische Luft ist, so wird P eine negative Gröfse, und alsdann muss in der obigen Rechnung die zweite Zahl von der ersten subtrahirt werden.

Ein Beispiel davon giebt eine Wägung des Dampfes vom wasserfreien kohlensauren Ammoniak ($N\,H^3\,\ddot{C}$), bei welcher waren

$$V = 602{,}75 \text{ Cubikc.} \qquad t' = 176^{0},25 \text{ C.}$$
$$v = 0{,}75 \qquad t = 15{,}0$$
$$V - v = 602{,}00 \qquad t' - t = 161^{0},25 \text{ C.}$$
$$P = 0{,}309 \qquad b = 759{,}8 \text{ Millimeter bei } 0^{0}$$

Dieses giebt:

$$\text{Log. } V = 2{,}78014$$
$$- \quad \text{Log. } (V - v) = 2{,}77960$$
$$0{,}00054$$
$$- \text{Log. } [1 + \delta\,(t' - t)] = 0{,}00188$$
$$0{,}99866 - 1$$
$$+ \quad \text{Log. } (1 + \lambda\, t') = 0{,}21665$$
$$0{,}21531$$
$$- \quad \text{Log. } (1 + \lambda\, t) = 0{,}02327$$
$$0{,}19204 \ldots\ldots\ldots \text{Zahl } + 1{,}5561$$
$$+ \quad \text{Log. } P = 0{,}48996 - 1$$
$$0{,}68200 - 1$$
$$- \quad \text{Log. } V = 2{,}78014$$
$$0{,}90186 - 4$$
$$- \quad \text{Log. } s = 0{,}08739 - 3$$
$$0{,}81447 - 1 \ldots \text{Zahl } - 0{,}6523$$
$$\text{Specifisches Gewicht} = 0{,}9038$$

Um das Gewicht eines Cubikcentimeters von dem Dampfe bei der Temperatur von 0° und bei dem Barometerstand 760$^{mm}$ leicht zu erhalten, addirt man zum Logarithmus des oben gefundenen specifischen Gewichts den Logarithmus vom Gewicht eines Cubikcentimeters trockener Luft bei 0° und 760$^{mm}$, und sucht zu der Summe der Logarithmen die Zahl in einer Logarithmentafel auf. Bezeichnet man dies letztere Gewicht mit $S_0$, so wäre für das erste der gewählten Beispiele:

$$\text{Log. } 4{,}6097 = 0{,}66367$$
$$+ \text{ Log. } S_0 = 0{,}11166 - 3$$
$$0{,}77533 - 3 \ldots \text{Zahl } 0{,}0059611 \text{ Grm.}$$

Also wiegt ein Cubikcentimeter des untersuchten Dampfs 0,005947 Grm. bei 0° und 760$^{mm}$.

In obigem Beispiele ist die dem Dampfe beigemengte atmosphärische Luft, da ihr Volumen sehr beträchtlich ist, und zwischen 7 und 8 Procent von dem Gasgemenge beträgt, berücksichtigt worden. Beträgt diese nur ⅓ oder ½ Procent, so kann

man sie vernachlässigen. Dann ist es auch nicht nothwendig, ja es ist sogar genauer, wenn man auch die Ausdehnung des Glasgefäfses unberücksichtigt lässt.

Es soll zum Beispiel die Berechnung des specifischen Gewichts des Dampfes derselben Flüssigkeit dienen, welche beim vorhergehenden Beispiele gewählt worden ist. Es soll nur angenommen werden, dass das Volumen der rückständigen atmosphärischen Luft nur 1,2 Cubikcentimeter gegen 314 Cubikcentimeter vom Dampfe der Flüssigkeit beträgt. Es sei also:

$$V = 315{,}2 \text{ Cubikc.} \qquad t' = 197^{0}{,}5 \text{ C.}$$
$$P = 0{,}7105 \text{ Grm.} \qquad t = 22{,}1$$
$$b = 758{,}1 \text{ Mill. bei } 0^{0}. \qquad t' - t = 175{,}4.$$

Die Rechnung ist dann folgende:

$$\text{Log.}\,(1 + \lambda t') = 0{,}23674$$
$$- \quad \text{Log.}\,(1 + \lambda t) = 0{,}03387$$
$$0{,}20287 \ldots \text{Zahl } 1{,}5954$$
$$+ \quad \text{Log. } P = 0{,}85156 - 1$$
$$0{,}05443$$
$$- \quad \text{Log. } V = 2{,}49859$$
$$0{,}55584 - 3$$
$$- \quad \text{Log. } s = 0{,}07665 - 3$$
$$0{,}47919 \ldots \text{Zahl } 3{,}0143$$
$$\text{Specifisches Gewicht} = 4{,}6097.$$

Das Gewicht eines Cubikcentimeters Dampf wird in diesem Falle wieder wie in dem Vorhergehenden berechnet.

Ungemein erleichtert werden die obigen Rechnungen durch Tafeln, welche die Werthe von Log. $(1 + \lambda t)$, Log. $[1 + \delta (t' - t)]$ und Log. s für verschiedene Werthe von t, d. h. für verschiedene Temperaturen schon berechnet enthalten. Man braucht dann aus den gewöhnlichen Logarithmentafeln nur die Werthe von Log. V, Log. (V — v) und Log. P zu entnehmen.

Solche Tafeln hat Poggendorff berechnet, und sie in Bd. 41, Seite 460 u. f. seiner Annalen bekannt gemacht; ihres grofsen Nutzens wegen sind sie hier, mit den durch die neueren Untersuchungen Regnault's nothwendig gewordenen Abänderungen, abgedruckt worden.

## Taf. L. Ausdehnung der Gase für hunderttheilige Grade.

$\lambda = 0,00367.$

| t. | Log. $(1 + \lambda t)$ | Unterschied. | t. | Log. $(1 + \lambda t)$. | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,00000 | | 40 | 0,05949 | 139 |
| 1 | 0,00159 | 159 | 41 | 0,06088 | 139 |
| 2 | 0,00318 | 159 | 42 | 0,06226 | 138 |
| 3 | 0,00476 | 158 | 43 | 0,06364 | 138 |
| 4 | 0,00633 | 157 | 44 | 0,06501 | 137 |
| 5 | 0,00790 | 157 | 45 | 0,06638 | 137 |
| 6 | 0,00946 | 156 | 46 | 0,06775 | 137 |
| 7 | 0,01102 | 156 | 47 | 0,06911 | 136 |
| 8 | 0,01257 | 155 | 48 | 0 07047 | 136 |
| 9 | 0,01411 | 154 | 49 | 0,07182 | 135 |
| 10 | 0,01565 | 154 | 50 | 0,07317 | 135 |
| 11 | 0,01719 | 154 | 51 | 0,07451 | 134 |
| 12 | 0,01872 | 153 | 52 | 0,07585 | 134 |
| 13 | 0,02024 | 152 | 53 | 0,07719 | 134 |
| 14 | 0,02176 | 152 | 54 | 0,07852 | 133 |
| 15 | 0,02327 | 151 | 55 | 0,07985 | 133 |
| 16 | 0,02478 | 151 | 56 | 0,08117 | 132 |
| 17 | 0,02628 | 150 | 57 | 0 08249 | 132 |
| 18 | 0,02778 | 150 | 58 | 0,08381 | 132 |
| 19 | 0,02927 | 149 | 59 | 0,08512 | 131 |
| 20 | 0,03076 | 149 | 60 | 0,08643 | 131 |
| 21 | 0,03224 | 148 | 61 | 0,08772 | 131 |
| 22 | 0,03372 | 148 | 62 | 0,08903 | 131 |
| 23 | 0,03519 | 147 | 63 | 0,09033 | 130 |
| 24 | 0,03666 | 147 | 64 | 0,09162 | 129 |
| 25 | 0,03812 | 146 | 65 | 0,09291 | 129 |
| 26 | 0,03958 | 146 | 66 | 0,09420 | 129 |
| 27 | 0,04103 | 145 | 67 | 0,09548 | 128 |
| 28 | 0,04248 | 145 | 68 | 0,09676 | 128 |
| 29 | 0,04392 | 144 | 69 | 0,09803 | 127 |
| 30 | 0,04536 | 144 | 70 | 0,09930 | 127 |
| 31 | 0,04679 | 143 | 71 | 0,10057 | 127 |
| 32 | 0,04822 | 143 | 72 | 0,10183 | 126 |
| 33 | 0,04965 | 143 | 73 | 0,10309 | 126 |
| 34 | 0,05107 | 142 | 74 | 0,10434 | 125 |
| 35 | 0,05248 | 141 | 75 | 0,10559 | 125 |
| 36 | 0,05389 | 141 | 76 | 0,10684 | 125 |
| 37 | 0,05530 | 141 | 77 | 0,10809 | 125 |
| 38 | 0,05670 | 140 | 78 | 0,10933 | 124 |
| 39 | 0,05810 | 140 | 79 | 0,11057 | 124 |

## Ausdehnung der Gase.

| t. | Log. (1 + λt). | Unterschied. | t. | Log. (1 + λt). | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 0,11180 | 123 | 125 | 0,16398 | 109 |
| 81 | 0,11303 | 123 | 126 | 0,16507 | 109 |
| 82 | 0,11426 | 123 | 127 | 0,16616 | 109 |
| 83 | 0,11548 | 122 | 128 | 0,16725 | 109 |
| 84 | 0,11670 | 122 | 129 | 0,16833 | 108 |
| 85 | 0,11792 | 122 | 130 | 0,16941 | 108 |
| 86 | 0,11913 | 121 | 131 | 0,17049 | 108 |
| 87 | 0,12034 | 121 | 132 | 0,17156 | 107 |
| 88 | 0,12155 | 121 | 133 | 0,17263 | 107 |
| 89 | 0,12275 | 120 | 134 | 0,17370 | 107 |
| 90 | 0,12395 | 120 | 135 | 0,17477 | 107 |
| 91 | 0,12515 | 120 | 136 | 0,17584 | 107 |
| 92 | 0,12634 | 119 | 137 | 0,17690 | 106 |
| 93 | 0,12753 | 119 | 138 | 0,17796 | 106 |
| 94 | 0,12872 | 119 | 139 | 0,17902 | 106 |
| 95 | 0,12990 | 118 | 140 | 0,18007 | 105 |
| 96 | 0,13108 | 118 | 141 | 0,18112 | 105 |
| 97 | 0,13226 | 118 | 142 | 0,18217 | 105 |
| 98 | 0,13343 | 117 | 143 | 0,18322 | 105 |
| 99 | 0,13460 | 117 | 144 | 0,18426 | 104 |
| 100 | 0,13577 | 117 | 145 | 0,18530 | 104 |
| 101 | 0,13693 | 116 | 146 | 0,18634 | 104 |
| 102 | 0,13809 | 116 | 147 | 0,18738 | 104 |
| 103 | 0,13925 | 116 | 148 | 0,18841 | 103 |
| 104 | 0,14041 | 116 | 149 | 0,18944 | 103 |
| 105 | 0,14156 | 115 | 150 | 0,19047 | 103 |
| 106 | 0,14271 | 115 | 151 | 0,19150 | 102 |
| 107 | 0,14385 | 114 | 152 | 0,19252 | 102 |
| 108 | 0,14499 | 114 | 153 | 0,19354 | 102 |
| 109 | 0,14613 | 114 | 154 | 0,19456 | 102 |
| 110 | 0,14727 | 114 | 155 | 0,19558 | 102 |
| 111 | 0,14841 | 114 | 156 | 0,19660 | 102 |
| 112 | 0,14954 | 113 | 157 | 0,19761 | 101 |
| 113 | 0,15067 | 113 | 158 | 0,19862 | 101 |
| 114 | 0,15179 | 112 | 159 | 0,19963 | 101 |
| 115 | 0,15291 | 112 | 160 | 0,20063 | 100 |
| 116 | 0,15403 | 112 | 161 | 0,20163 | 100 |
| 117 | 0,15515 | 112 | 162 | 0,20263 | 100 |
| 118 | 0,15626 | 111 | 163 | 0,20363 | 100 |
| 119 | 0,15737 | 111 | 164 | 0,20463 | 100 |
| 120 | 0,15848 | 111 | 165 | 0,20562 | 99 |
| 121 | 0,15959 | 111 | 166 | 0,20661 | 99 |
| 122 | 0,16069 | 110 | 167 | 0,20760 | 99 |
| 123 | 0,16179 | 110 | 168 | 0,20859 | 99 |
| 124 | 0,16289 | 110 | 169 | 0,20958 | 99 |

## Ausdehnung der Gase.

| t. | Log. (1 + λ t). | Unterschied. | t. | Log. (1 + λ t). | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 170 | 0,21056 | 98 | 215 | 0,25262 | 89 |
| 171 | 0,21154 | 98 | 216 | 0,25351 | 89 |
| 172 | 0,21252 | 98 | 217 | 0,25440 | 89 |
| 173 | 0,21350 | 98 | 218 | 0,25529 | 89 |
| 174 | 0,21447 | 97 | 219 | 0,25617 | 88 |
| 175 | 0,21544 | 97 | 220 | 0,25705 | 88 |
| 176 | 0,21641 | 97 | 221 | 0,25793 | 88 |
| 177 | 0,21738 | 97 | 222 | 0,25881 | 88 |
| 178 | 0,21834 | 96 | 223 | 0,25969 | 88 |
| 179 | 0,21930 | 96 | 224 | 0,26057 | 88 |
| 180 | 0,22026 | 96 | 225 | 0,26144 | 87 |
| 181 | 0,22122 | 96 | 226 | 0,26231 | 87 |
| 182 | 0,22218 | 96 | 227 | 0,26318 | 87 |
| 183 | 0,22314 | 96 | 228 | 0,26405 | 87 |
| 184 | 0,22409 | 95 | 229 | 0,26492 | 87 |
| 185 | 0,22504 | 95 | 230 | 0,26578 | 86 |
| 186 | 0,22599 | 95 | 231 | 0,26665 | 87 |
| 187 | 0,22693 | 94 | 232 | 0,26751 | 86 |
| 188 | 0,22787 | 94 | 233 | 0,26837 | 86 |
| 189 | 0,22882 | 95 | 234 | 0,26922 | 85 |
| 190 | 0,22976 | 94 | 235 | 0,27008 | 86 |
| 191 | 0,23070 | 94 | 236 | 0,27094 | 86 |
| 192 | 0,23163 | 93 | 237 | 0,27179 | 85 |
| 193 | 0,23257 | 94 | 238 | 0,27264 | 85 |
| 194 | 0,23350 | 93 | 239 | 0,27349 | 85 |
| 195 | 0,23443 | 93 | 240 | 0,27434 | 85 |
| 196 | 0,23536 | 93 | 241 | 0,27519 | 85 |
| 197 | 0,23628 | 92 | 242 | 0,27603 | 84 |
| 198 | 0,23721 | 93 | 243 | 0,27688 | 85 |
| 199 | 0,23813 | 92 | 244 | 0,27772 | 84 |
| 200 | 0,23905 | 92 | 245 | 0,27856 | 84 |
| 201 | 0,23997 | 92 | 246 | 0,27940 | 84 |
| 202 | 0,24088 | 91 | 247 | 0,28023 | 83 |
| 203 | 0,24180 | 92 | 248 | 0,28107 | 84 |
| 204 | 0,24271 | 91 | 249 | 0,28190 | 83 |
| 205 | 0,24362 | 91 | 250 | 0,28274 | 84 |
| 206 | 0,24453 | 91 | 251 | 0,28357 | 83 |
| 207 | 0,24544 | 91 | 252 | 0,28439 | 82 |
| 208 | 0,24634 | 90 | 253 | 0,28522 | 83 |
| 209 | 0,24724 | 90 | 254 | 0,28605 | 83 |
| 210 | 0,24814 | 90 | 255 | 0,28687 | 82 |
| 211 | 0,24904 | 90 | 256 | 0,28769 | 82 |
| 212 | 0,24994 | 90 | 257 | 0,28851 | 82 |
| 213 | 0,25084 | 90 | 258 | 0,28933 | 82 |
| 214 | 0,25173 | 89 | 259 | 0,29015 | 82 |

## Ausdehnung der Gase.

| t. | Log. (1 + λt). | Unterschied. | t. | Log. (1 + λt). | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 260 | 0,29097 | 82 | 280 | 0,30698 | 78 |
| 261 | 0,29178 | 81 | 281 | 0,30776 | 78 |
| 262 | 0,29260 | 82 | 282 | 0,30855 | 79 |
| 263 | 0,29341 | 81 | 283 | 0,30933 | 78 |
| 264 | 0,29422 | 81 | 284 | 0,31011 | 78 |
| 265 | 0,29503 | 81 | 285 | 0,31089 | 78 |
| 266 | 0,29584 | 81 | 286 | 0,31167 | 78 |
| 267 | 0,29664 | 80 | 287 | 0,31245 | 78 |
| 268 | 0,29745 | 81 | 288 | 0,31323 | 78 |
| 269 | 0,29825 | 80 | 289 | 0,31400 | 77 |
| 270 | 0,29905 | 80 | 290 | 0,31477 | 77 |
| 271 | 0,29985 | 80 | 291 | 0,31554 | 77 |
| 272 | 0,30064 | 79 | 292 | 0,31631 | 77 |
| 273 | 0,30144 | 80 | 293 | 0,31708 | 77 |
| 274 | 0,30224 | 80 | 294 | 0,31785 | 77 |
| 275 | 0,30303 | 79 | 295 | 0,31862 | 77 |
| 276 | 0,30383 | 80 | 296 | 0,31938 | 76 |
| 277 | 0,30462 | 79 | 297 | 0,32014 | 76 |
| 278 | 0,30541 | 79 | 298 | 0,32091 | 77 |
| 279 | 0,30620 | 79 | 299 | 0,32167 | 76 |

## Taf. II. Ausdehnung des Glases.

$\delta = {}^1/_{37000}$.

| t' — t C°. | Log. [1 + δ (t' — t)] | Unterschied. | t' — t. C°. | Log. [1 + δ (t' — t)] | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 100° | 0,00117 | | 200° | 0,00234 | 12 |
| 110 | 0,00129 | 12 | 210 | 0,00246 | 12 |
| 120 | 0,00140 | 11 | 220 | 0,00257 | 11 |
| 130 | 0,00152 | 12 | 230 | 0,00269 | 12 |
| 140 | 0,00164 | 12 | 240 | 0,00281 | 12 |
| 150 | 0,00176 | 12 | 250 | 0,00293 | 12 |
| 160 | 0,00187 | 11 | 260 | 0,00304 | 11 |
| 170 | 0,00199 | 12 | 270 | 0,00316 | 12 |
| 180 | 0,00211 | 12 | 280 | 0,00328 | 12 |
| 190 | 0,00222 | 11 | 290 | 0,00339 | 11 |

Digitized by Google

## Taf. III. Gewicht eines Cubikcentimeters Luft in Grammen = s.

(s = 0,001293187.)

| t C°. | Log. s b = 760mm,0. | Unterschied. | t C°. | Log. s b = 760mm,0. | Unterschied. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,11166 — 3 | | 15 | 0,08739 — 3 | 151 |
| 1 | 0,11007 — 3 | 159 | 16 | 0,08688 — 3 | 151 |
| 2 | 0,10848 — 3 | 159 | 17 | 0,08538 — 3 | 150 |
| 3 | 0,10690 — 3 | 158 | 18 | 0,08388 — 3 | 150 |
| 4 | 0,10533 — 3 | 157 | 19 | 0,08239 — 3 | 149 |
| 5 | 0,10376 — 3 | 157 | 20 | 0,08090 — 3 | 149 |
| 6 | 0,10220 — 3 | 156 | 21 | 0,07942 — 3 | 148 |
| 7 | 0,10064 — 3 | 156 | 22 | 0,07794 — 3 | 148 |
| 8 | 0,09909 — 3 | 155 | 23 | 0,07647 — 3 | 147 |
| 9 | 0,09755 — 3 | 154 | 24 | 0,07500 — 3 | 147 |
| 10 | 0,09601 — 3 | 154 | 25 | 0,07354 — 3 | 146 |
| 11 | 0,09447 — 3 | 154 | 26 | 0,07208 — 3 | 146 |
| 12 | 0,09294 — 3 | 153 | 27 | 0,07063 — 3 | 145 |
| 13 | 0,09142 — 3 | 152 | 28 | 0,06918 — 3 | 145 |
| 14 | 0,08990 — 3 | 152 | 29 | 0,06774 — 3 | 144 |

## Taf. IV. Berichtigung zu den Logarithmen in Tafel III., wenn b, d. h. der Barometerstand, bei der Wägung über oder unter 760 Millimeter ist.

| Millimeter. | über 760mm additiv, unter 760mm subtractiv. | Millimeter. | über 760mm additiv, unter 760mm subtractiv. | Millimeter. | über 760mm additiv, unter 760mm subtractiv. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,00057 | 4 | 0,00228 | 7 | 0,00399 |
| 2 | 0,00114 | 5 | 0,00285 | 8 | 0,00456 |
| 3 | 0,00171 | 6 | 0,00342 | 9 | 0,00513 |

Für die Zehntel und Hundertel von Millimetern rückt man diese Zahlen respective um eine und um zwei Decimalstellen rechts.

Vorhin wurde gesagt, dass die Wägung des Dampfes einer

Substanz eine Prüfung der Richtigkeit einer Analyse dieser Substanz abgebe. Wie das möglich sei, mag aus Folgendem erhellen:

Im Allgemeinen sind die Atomgewichte der Körper entweder geradezu die specifischen Gewichte des Dampfes derselben gegen das zur Einheit angenommene specifische Gewicht des Sauerstoffgases oder einfache Multipla oder Submultipla von ihnen. Wenn man also die Atomgewichte mit 1,1056, dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases gegen das zur Einheit angenommene der Luft, multiplicirt, so hat man die specifischen Gewichte des Dampfes der Körper gegen dieselbe Einheit, entweder geradezu oder einfache Multipla oder Submultipla von ihnen. Dies gilt von allen Körpern, von einfachen wie von zusammengesetzten. So ist das Atomgewicht des Jods, wenn man das des Sauerstoffs zur Einheit annimmt, gleich 7,93 und das specifische Gewicht seines Dampfes $\doteq 7{,}93 \times 1{,}1056 = 8{,}77$ nahe übereinstimmend mit Dumas' Bestimmung des Joddampfs, die 8,72 gab. Das Atomgewicht des Wassers (Sauerstoff gleich Eins gesetzt) ist 1,125, und das specifische Gewicht seines Dampfes wäre hiernach $1{,}125 \times 1{,}1056 = 1{,}244$, doppelt so grofs, als das durch Versuche gefundene 0,622.

Ob die so berechneten specifischen Gewichte mit den wirklich beobachteten geradezu zusammenfallen, wie beim Joddampf, oder erst nach Multiplication oder Division durch eine einfache Zahl, wie beim Wasserdampf, lässt sich nur durch Versuche entscheiden. Indess wissen wir aus den bisherigen Erfahrungen, dass die Zahl, mit welcher das berechnete specifische Gewicht multiplicirt oder dividirt werden muss, um es dem beobachteten gleich zu machen, immer eine sehr einfache ganze oder gebrochene Zahl ist. Wenn wir also das specifische Gewicht eines Dampfes geradezu aus dem Atomgewicht ableiten, d. h., wenn die Substanz eine einfache ist, ihr Atomgewicht mit 1,1056 multipliciren, oder, wenn die Substanz eine zusammengesetzte ist, die Atomgewichte der Bestandtheile respective mit der Anzahl der Atome und mit 1,1056 multipliciren und die Producte addiren, so muss das so berechnete specifische Gewicht, verglichen mit dem beobachteten, entweder mit diesem einerlei sein, oder in einem einfachen Verhältnisse zu diesem stehen. Ist dieses der Fall, so können wir die Analyse oder die Wägung für richtig ansehen.

Das Verhältniss, in welchem das berechnete zu dem beob-

achteten specifischen Gewichte steht, lehrt, ob das Gas eine Verdichtung oder eine Verdünnung erfahren habe. Es ist eine Verdichtung eingetreten, wenn das beobachtete specifische Gewicht gröfser ist als das berechnete; dagegen hat eine Verdünnung statt gefunden, wenn das Umgekehrte der Fall ist.

Die Auffindung des Verdichtungs- oder Verdünnungs-Verhältnisses kann als der eigentliche Zweck der Wägung von Dämpfen betrachtet werden; denn wenn man dieses Verhältniss gefunden hat, kann man umgekehrt aus dem Atomgewichte der Substanz, oder, wenn es eine zusammengesetzte ist, aus der Anzahl und dem Gewichte der Atome ihrer Bestandtheile das specifische Gewicht des Dampfes mit ungleich gröfserer Genauigkeit berechnen, als es durch die Wägung zu bestimmen möglich ist.

Ein Paar Beispiele werden dies vollends verdeutlichen.

Zunächst eins von einer einfachen Substanz. Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist beobachtet worden von Dumas 6,51 bis 6,617, von Mitscherlich = 6,9. Berechnet aus dem Atomgewicht ist es $2{,}00 \times 1{,}1056 = 2{,}2112$, welche Zahl dreimal so gering ist als die beobachtete. Dürfen wir annehmen, dass das wirkliche Gewicht genau dreimal so grofs sei als das so berechnete, d. h., dass der Schwefeldampf bei gleichem Volume dreimal so viel Atome als das Sauerstoffgas enthalte, so wird es $2{,}2112 \times 3 = 6{,}6336$ sein müssen.

Als Beispiel einer zusammengesetzten Substanz mag das schon oben S. 1038 angeführte des schwefelsauren Schwefelchlorids ($S\,Cl^3 + 5\ddot{S}$) dienen. Nach der Analyse besteht ein Atom desselben aus fünf Atomen wasserfreier Schwefelsäure und aus einem Atom des noch nicht isolirt dargestellten Schwefelchlorids $S\,Cl^3$. Im Ganzen besteht es daher aus 6 (einfachen) Atomen Chlor, 6 Atomen Schwefel und 15 Atomen Sauerstoff. Das specifische Gewicht von

| | |
|---|---|
| 6 Vol. Chlor (entsprechend 6 At.) | = 14,640 |
| 2 Vol. Schwefel (entsprechend 6 At.) | = 13,267 |
| 15 Vol. Sauerstoff (entsprechend 15 At.) | = 16,584 |
| | 44,491 |

Das oben angeführte beobachtete specifische Gewicht ist = 4,6097; aber dieses Beispiel ist nur genommen worden, weil bei diesem Versuche das Volumen der rückständigen mit dem Dampfe gemengten atmosphärischen Luft sehr beträchtlich war.

Ein Mittel von fünf Versuchen giebt dasselbe zu 4,481 an (Pogg. Ann., Bd 46, S. 171). Derjenige von diesen Versuchen, der mit der gröfsten Sorgfalt durchgeführt wurde, giebt ein specif. Gewicht des Dampfes zu 4,465 an.

Nehmen wir letztere Zahl als die an, welche sich am meisten der Wahrheit nähert, so sehen wir, dass dieselbe sehr nahe ein Zehntel von der ist, welche die Berechnung ergeben hat. Man kann daraus schliefsen, 1) dass die Analyse richtig gewesen und 2) dass das specif. Gewicht des Dampfes der Substanz genau ein Zehntel des berechneten sei, und dass ein Volumen vom schwefelsauren Schwefelchlorid = $\frac{1}{10}$ Atom. ist.

Die Zusammensetzung des schwefelsauren Schwefelchlorids wird von sehr vielen Chemikern noch auf eine andere Weise betrachtet. Man nimmt an, dass dasselbe wie eine wasserfreie Schwefelsäure zusammengesetzt sei, in welcher ein Theil des Sauerstoffs ($\frac{1}{2}$ At.) durch ein Aequivalent von Chlor (1 At. Cl.) ersetzt sei (S Ɇl³ + 5 S̈ = S + 2½ O + Cl).

In diesem Falle wäre

| | |
|---|---|
| $\frac{1}{3}$ Vol. Schwefel (entsprechend 1 At.) | = 2,211 |
| 1 Vol. Chlor | = 2,440 |
| 2½ Vol. Sauerstoff | = 2,764 |
| | 7,415. |

Man mag irgend ein wahrscheinliches Verdichtungsverhältniss hiervon annehmen, so stimmt die erhaltene Zahl nicht mit dem gefundenen Resultate. Es ist deshalb wahrscheinlicher, dass die wahre Zusammensetzung der Verbindung besser durch die atomistische Formel S Ɇl³ + 5 S̈ als durch S + 2½ O + Cl ausgedrückt wird.

Bei dem oben S. 1039 angeführten Beispiel des wasserfreien kohlensauren Ammoniaks ist erwähnt worden, dass das specif. Gewicht seines Dampfes 0,9038 gefunden ist. Die Verbindung entsteht, wenn 1 Vol. Kohlensäuregas sich mit 2 Vol. Ammoniakgas verbindet (Pogg. Ann., Bd. 46, S. 363). Aber

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Kohlensäure | = 1,529 |
| 2 Vol. Ammoniak | = 1,179 |
| | 2,708. |

1 Atom der Verbindung entspricht also 3 Vol. Die gasförmigen näheren Bestandtheile der Verbindungen haben sich ohne Condensation verbunden, und 1 Vol. des Dampfes müsste dann der

Berechnung nach 0,903 wiegen, was mit dem gefundenen Resultat sehr nahe übereinstimmt.

Bis vor wenigen Jahren sah man es als einen erwiesenen Erfahrungssatz an, dass die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe nicht allein bei allen Temperaturen ein constantes Verhältniss zu einander bewahren, sondern dass sie auch den Atomgewichten oder deren Multiplis proportional seien, was voraussetzt, dass die Atome aller Körper beim Uebergang in den Gaszustand entweder ein gleiches Volumen, oder ein gewisses Multiplum oder Submultiplum des gleichen Volumens annehmen, und dass diese Volume sich durch die Wärme sämmtlich auf gleiche Weise ausdehnen. Die letzten Jahre haben indessen von dieser Regel mehrere Ausnahmen kennen gelehrt, namentlich bei der Ameisensäure, der Essigsäure und der Schwefelsäure, und voraussichtlich wird sich die Zahl derselben in Zukunft noch vermehren. Man hat gefunden, dass das specif. Gewicht der Dämpfe dieser Körper, natürlich bezogen auf das der Luft von gleicher Temperatur, abnimmt mit steigender Temperatur, und um so mehr dem aus dem Atomgewicht berechneten näher kommt, je höher die Temperatur war, bei der es bestimmt wurde. Es ist jedoch zu bemerken, dass diesen Angaben, obwohl sie im Wesentlichen gewiss richtig sein mögen, kein zu grofses Zutrauen zu schenken ist, indem sie unter der schon S. 1036 erwähnten unrichtigen Voraussetzung einer gleichen Ausdehnbarkeit aller Dämpfe aus den Wägungen berechnet wurden. Jene Versuche, und alle, die eine Abweichung des specifischen Gewichts von dem aus den Atomgewichten berechneten ergeben, lehren also streng genommen vor der Hand nichts weiter, als dass die Ausdehnung durch die Wärme nicht bei allen Gasen und Dämpfen gleich ist.

---

# Register.

## Aluminium.



## Antimon.

## Arsenik.



## Baryum.



## Beryllium.

## Calcium.



## Cerium.



## Chlor.

## Chrom.



## Didym.



## Eisen.

## Kalium.



## Kiesel.

## Kobalt.



## Kohle.

## Kupfer.



## Lanthan.



## Lithium.

## Magnesium.



## Mangan.

## Molybdän.



## Natrium.



## Nickel.

## Niob.



## Osmium.



## Palladium.



## Pelop.



## Phosphor.

## Platin.



## Quecksilber.



## Rhodium.



## Ruthenium.



## Schwefel.

## Selen.

## Silber.



## Stickstoff.



## Strontium.

## Uran.



## Vanadin.



## Wasserstoff.

## Wismuth.

## Wolfram.



## Yttrium.



## Zink.



## Zinn.

## Zirconium.



---

Rose, H.
Ausführliches handbuch der analytischen chemie, v.2
R6
1851
v.2
MAR 24 1930 Bindery Shelf
MAR 28 1930
MAR 28 1930
BINDERY
MAY 13 1930
415427
QD75
R6
1851
v.2
Rose
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
Digitized by Google

Digitized by Google